TIEFLIEGENDE TRIPLETTZUSTÄNDE VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Ein Beitrag zum Verständnis der
strahlungslosen Desaktivierung
angeregter Molekülzustände

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWUERDE
vorgelegt der
PHILOSOPHISCHEN FAKULTAET II
DER UNIVERSITAET ZUERICH

von
Erich Oskar Wäckerlin
aus Zürich

1979

Ausgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. Heinrich Labhart
Begutachtet von Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1977

Bönecke-Druck D-3392 Clausthal-Zellerfeld

TIEFLIEGENDE TRIPLETTZUSTÄNDE VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Ein Beitrag zum Verständnis der
strahlungslosen Desaktivierung
angeregter Molekülzustände

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE
vorgelegt der
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II
DER UNIVERSITÄT ZÜRICH

von
[illegible]
von Zürich

Ausgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. [illegible]
Begutachtet von Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1977

[illegible] D-3392 Clausthal-Zellerfeld

TIEFLIEGENDE TRIPLETTZUSTÄNDE VON AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Ein Beitrag zum Verständnis der
strahlungslosen Desaktivierung
angeregter Molekülzustände

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWUERDE
vorgelegt der
PHILOSOPHISCHEN FAKULTAET II
DER UNIVERSITAET ZUERICH

von
Erich Oskar Wäckerlin
aus Zürich

Ausgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. Heinrich Labhart
Begutachtet von Prof. Dr. Hanns Fischer

Zürich 1977

Bönecke-Druck D-3392 Clausthal-Zellerfeld

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

MEINEN ELTERN

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.

HEINRICH LABHART †

auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, danke ich für seine wertvollen Beiträge und das Wohlwollen.

Grossen Dank schulde ich auch Herrn Professor Dr.

HANNS FISCHER

der nach dem Tode von Prof. Labhart die Leitung dieser Dissertation übernommen hat, sowie Herrn Professor Dr.

URS P. WILD

für die grosszügige Hilfe bei den Molekülrechnungen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	2
2. Optischer und elektronischer Aufbau der Messapparatur	13
2.1 Optischer Aufbau	13
2.1.1 Anregungssystem	14
2.1.2 Messlichtoptik	16
2.1.3 Kryostat, Temperaturregelung, Probenzelle	17
2.1.4 Monochromator	18
2.2 Elektronischer Aufbau	18
2.2.1 Detektoren	19
2.2.2 Vorverstärker	30
2.2.3 PSD, Integrator	31
3. Berechnung des Messeffekts	33
3.1 Messeffekt bei rechtwinkliger Anregung	33
3.2 Messeffekt bei 'in line' Anregung	40
3.3 Umformung der Detektorsignale im PSD	41
3.4 Der Integrator	43
4. Messungen	46
4.1 Substanzen	46
4.1.1 Aromatische Kohlenwasserstoffe	46
4.1.2 Lösungsmittel	47
4.2 Probenvorbereitung	50
4.3 T-T Absorptionsspektren	51
4.3.1 Acridinkation	52
4.3.2 3,6-Diaminoacridinkation (Proflavin)	52
4.3.3 3,6-Tetramethyl-diaminoacridinkation (Acridinorange)	55
4.3.4 Naphthalin - h_8 und Naphthalin - d_8	57
4.3.5 Anthracen - h_{10} und Anthracen - d_{10}	59

Seite

4.3.6 Phenanthren - h_{10} und Phenanthren - d_{10}	61
4.3.7 Naphthacen	63
4.3.8 Benz[a]anthracen	65
4.3.9 Chrysen	67
4.3.10 Pyren - h_{10} und Pyren - d_{10}	69
5. Molekülrechnungen	71
5.1 Das PPP-Programm PC-ETH	71
5.1.1 Konfigurationswechselwirkung (CI)	71
5.1.2 Empirische Parameter	72
5.2 Ergebnisse	80
6. Diskussion der Ergebnisse	86
6.1 Langwellige Triplett-Triplett Uebergänge	86
6.2 Tiefliegende Triplettzustände und Intersystem-Crossing Rate	88
7. Zusammenfassung	95
8. Literaturverzeichnis	96
Anhang: Lebenslauf	106

VORWORT

Die vorliegende Dissertation entstand von 1973 bis 1977 während meiner Assistentenzeit am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Das Thema stammt von Prof.Dr.H.Labhart, der mit seinen Arbeiten zur Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie die Voraussetzungen zu dieser Untersuchung geschaffen hat.

Ursprünglich war vorgesehen, die Grundlagen der T-T Messtechnik sowie die experimentellen Resultate in dieser Dissertation darzustellen und die Ergebnisse später zusammen mit Professor Labhart theoretisch zu deuten. Leider ist mein Lehrer kurz vor dem Abschluss der Messungen am 2. Februar 1977 gestorben. Die gemeinsamen Pläne lassen sich deshalb nicht mehr verwirklichen. Zwar geben die hinterlassenen Notizen und die im Gespräch geäusserten Gedanken einigen Aufschluss über die geplante Theorie, das so vermittelte Bild ist aber recht lückenhaft und kurzfristig nicht zu vervollständigen. Aus diesem Grund habe ich mich darauf beschränkt, die experimentellen Befunde mit den bestehenden Modellen zu deuten. Eine wertvolle Hilfe waren mir dabei die Molekülrechnungen, welche dank der Grosszügigkeit von Prof.Dr. U.P.Wild (ETH Zürich) mit dem Rechenprogramm PC-ETH durchgeführt werden konnten.

Allen Lehrern und Fachkollegen, die durch Anregungen und Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich. Mein Dank geht auch an die Erziehungsdirektion des Kantons Zürich und an den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

1. EINLEITUNG

Die Desaktivierung elektronisch angeregter Moleküle wirft eine Fülle von Fragen auf. Bekanntlich verharrt ein System nach der Anregung nicht beliebig lange in seinen höheren Energiezuständen, sondern kehrt nach kurzer Zeit unter Abgabe von Energie in den Grundzustand zurück. Die verschiedenen Desaktivierungsmechanismen sorgen dabei für eine rasche Umverteilung der Anregungsenergie. Dieses Verhalten ist an sich nicht erstaunlich, denn die Anregung führt ja stets zu einem thermischen Ungleichgewicht mit der Umgebung, das nur kurze Zeit bestehen kann. Dagegen sind die Desaktivierungsprozesse selbst schwer verständlich. Zwar gestatten die Methoden der Quantentheorie Einblicke in die grundlegenden Mechanismen, die grosse Zahl und die unterschiedlichen physikalischen Bedingungen dieser Vorgänge (vgl. Tab. 1) verunmöglichen aber eine einheitliche Theorie. Aus diesem Grund sind viele experimentelle Befunde theoretisch schwer zu deuten. Da die Desaktivierung das photophysikalische und photochemische Verhalten weitgehend bestimmt, ist die Kenntnis dieser Eigenschaft aber von allgemeinem Interesse.

Monomolekulare Prozesse		Bimolekulare Prozesse	
strahlungsmässig	strahlungslos	strahlungsmässig	strahlungslos
Fluoreszenz Phosphoreszenz Photochemie	Internal Conversion Intersystem Crossing	verzögerte Fluoreszenz	Stossrelaxation Energietransfer

Tabelle 1 Auswahl typischer Desaktivierungsprozesse von elektronisch angeregten Molekülen in kondensierter Phase.

Zu den wichtigsten Voraussetzungen für ein Verständnis der Desaktivierungsvorgänge gehört die genaue Bestimmung der energetischen Lage der Molekülzustände. Für die Singulettzustände ist diese Aufgabe leicht zu lösen, da die benötigten Energien in der Regel aus den 'gewöhnlichen' (d.h. Singulett-Singulett) Absortpionsspektren entnommen werden können. Anders verhält es sich bei den Triplettzuständen. Hier sind verfeinerte Messtechniken nötig, um die kurzlebigen Niveaus zu erfassen: Während man die Energie des tiefsten Tripletts T_1 aus dem Phosphoreszenzspektrum einer Substanz erhält, ist man für die höheren Tripletts auf die Methode der Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie angewiesen.

Lewis, Lipkin und Magel [1] beobachteten 1941 an Fluorescein erstmals eine Veränderung des Absorptionsspektrums bei starker Anregung der Probe. Drei Jahre später wurde dieser Effekt von Lewis und Kasha [2] richtig gedeutet: Es handelte sich um eine Lichtabsorption aus dem tiefsten Triplett T_1 in höhere Triplettzustände. Damit war ein Verfahren gefunden, um höhere Tripletts nachzuweisen.

Seither sind an vielen Verbindungen T-T Absorptionsmessungen durchgeführt worden. Die Beschreibung der verschiedenen Substanzklassen, Messtechniken und Versuchsbedingungen umfasst einige hundert Publikationen [3]. Dennoch ist ein wichtiger Aspekt bisher wenig beachtet geblieben: Die Frage nach der Existenz von tiefliegenden Triplettzuständen. Ihre Bedeutung kann leicht anhand eines Schemas der intramolekularen Desaktivierungsprozesse (Abb. 1) dargestellt werden.

Innerhalb der angeregten Singulettzustände besitzt S_1 die grösste Lebensdauer ($\approx 10^{-9}$s). Die höheren Singuletts desaktivieren in sehr kurzer Zeit ($\approx 10^{-12}$s) strahlungslos nach S_1. Man geht deshalb meist von der Annahme aus, dass dieses Niveau unabhängig von der Anregungsenergie als Ausgangszustand für Fluoreszenz, strahlungslosen Uebergang in den Grundzustand (entspricht einem Spezialfall von 'Internal Conversion') und Inter-

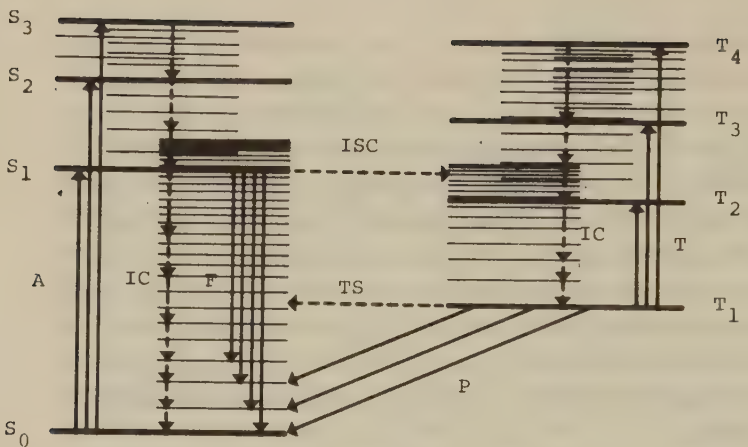


Abb. 1 Schematische Darstellung der strahlungsmässigen (——) und strahlungslosen (----) Prozesse bei organischen Molekülen in Lösung.
A Absorption, F Fluoreszenz, P Phosphoreszenz,
T Triplett-Triplett Absorption, IC Internal Conversion (vibratorische Relaxation), ISC Singulett-Triplett Uebergang (Intersystem Crossing), TS Triplett-Singulett Uebergang

system Crossing wirkt (Regel von Kasha [4]*). Bei Molekülen in kondensierter Phase ist diese Voraussetzung normalerweise erfüllt.

Auch innerhalb der Tripletts zerfallen höhere Zustände rasch in den metastabilen tiefsten Zustand T_1. Aus diesem erfolgen dann die Triplettprozesse (Phosphoreszenz, strahlungsloser Uebergang in den Grundzustand, T-T Absorption, Triplett-Photoreaktionen).

Die erwähnten Desaktivierungsmechanismen treten nebeneinander auf und konkurrenzieren sich gegenseitig. Allerdings sind die Anteile von Substanz zu Substanz verschieden. Schon innerhalb einer einzigen Verbindungsklasse zeigen sich ausgeprägte Unterschiede. So erfolgt die Desaktivierung beispielsweise bei Pyren zu einem beträchtlichen Teil über die Triplettzustände, beim strukturell ähnlichen Perylen aber fast ausschliesslich über die Singuletts. Die Versuchsbedingungen (z.B. Temperatur und Viskosität des Lö-

* Ausnahmen von dieser Regel sind bekannt. Sie betreffen jedoch ausschliesslich Moleküle mit besonderer energetischer Struktur (z.B. Azulen).

sungsmittels etc.) spielen ebenfalls eine wichtige Rolle.

Die Gründe für die Bevorzugung bestimmter Desaktivierungswege sind schwer zu durchschauen, denn die massgebenden Faktoren wirken auf komplizierte Art zusammen. Man untersucht deshalb die verschiedenen Teilschritte der Desaktivierung möglichst getrennt. Auf diese Weise konnten die strahlungsmässigen Prozesse weitgehend geklärt und die Grundlagen für das Verständnis der strahlungslosen Vorgänge geschaffen werden. In neuerer Zeit ist besonders das Intersystem Crossing in den Vordergrund des Interesses gerückt. Bei diesem Prozess handelt es sich um den Uebergang aus dem tiefsten angeregten Singulettzustand in das Triplettsystem.* Da er mit einer Aenderung der Spinmultiplizität verbunden ist, verschwindet seine Wahrscheinlichkeit, wenn die beteiligten Zustände spinrein sind. Man spricht deshalb von einem spinverbotenen Prozess. Die Theorie dieser Vorgänge soll hier nicht dargestellt werden. Hingegen ist darauf hinzuweisen, dass das Intersystem Crossing bei den meisten Verbindungsklassen trotz dem Spinverbot beträchtliche Grösse erreicht und oft die Fluoreszenz wirksam konkurrenziert. Dieser Umstand ermöglicht die Bevölkerung des tiefsten Triplettzustandes durch Anregung in die höheren Singuletts.

Ueberraschenderweise verläuft der analoge Vorgang, die ebenfalls spinverbotene strahlungslose Desaktivierung von T_1 nach S_0, mit einer um etliche Zehnerpotenzen verminderten Wahrscheinlichkeit. Der grosse Unterschied ist von der Theorie her schwer zu begreifen, denn die Energieunterschiede zwischen S_1 und T_1 bzw. T_1 und

---

* Der Begriff Intersystem Crossing wird in der Literatur nicht einheitlich gebraucht. Grundsätzlich bezeichnet er alle strahlungslosen Uebergänge, bei denen Ausgangs- und Endzustand nicht die gleiche Spinmultiplizität haben. Sehr häufig wird er aber in der oben angegebenen eingeschränkten Bedeutung verwendet.

Trotz allgemeiner Verbreitung ist der Ausdruck nicht besonders glücklich. Die bessere Form 'Intersystems Crossing' [5] hat sich leider nicht durchgesetzt.

S_0 liegen bei vielen Molekülen in der gleichen Grössenordnung von einigen Tausend cm^{-1}. Nach der 'golden rule' [6-8] sind in solchen Fällen auch ähnliche Uebergangswahrscheinlichkeiten zu erwarten, da sich die massgebenden Franck-Condon Faktoren nur wenig voneinander unterscheiden.*

Pariser [9] hat eine einfache Erklärung vorgeschlagen: Die Schwierigkeiten lösen sich auf, wenn man annimmt, dass das Intersystem Crossing nicht ausschliesslich direkt von S_1 in die angeregten Vibrationsniveaus von T_1 erfolgt, sondern auch indirekt in höhere Tripletts. Bei Molekülen mit Triplettzuständen zwischen T_1 und S_1 sind zweistufige Wege denkbar: Intersystem Crossing in einen oder mehreren dieser Triplettzustände, gefolgt von rascher strahlungsloser Desaktivierung nach T_1 ($S_1 \dashrightarrow T_n \dashrightarrow T_1$). Die Uebergangsraten von solchen Prozessen hängen nicht nur von der Energiedifferenz zwischen S_1 und T_1 ab, sondern auch von den wesentlich kleineren Unterschieden zwischen S_1 und den zunächst erreichten Zwischenzuständen. Dadurch können die indirekten Prozesse um ein Vielfaches wahrscheinlicher werden als der direkte Uebergang $S_1 \dashrightarrow T_1$.

Das skizzierte Bild entspricht zweifellos nicht in allen Einzelheiten der Wirklichkeit. Die verschiedenen Triplettzustände wirken ja nicht unabhängig voneinander, und es ist deshalb ungewiss, ob die Desaktivierungswege überhaupt klar auseinandergehalten werden können. Verfeinerte Theorien haben jedoch gezeigt, dass sich an der grundlegenden Aussage nichts ändert [10-12]: Triplettzustände mit Energien zwischen T_1 und S_1 beeinflussen das Intersystem Crossing entscheidend. Die Kenntnis der Anzahl und Energie dieser Zustände ist deshalb von grosser Bedeutung.

Bisher sind nur wenige Experimente zur direkten Bestimmung der

---

* Die Energieabhängigkeit der Franck-Condon Faktoren ist - besonders für kleine Energiedifferenzen - sehr kompliziert. Bei den hier betrachteten grossen Intervallen nehmen die Faktoren jedoch monoton mit zunehmender Energie ab (vgl. [8]).

tiefliegenden Tripletts mit Hilfe von T-T Absorption durchgeführt worden. Die grossen praktischen Schwierigkeiten sind dafür verantwortlich. Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, dass bei der am ehesten geeigneten Substanzklasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergien nur selten mehr als 10'000 cm^{-1} betragen. Die interessierenden Triplettzustände sind also nur dann zu erfassen, wenn der Messbereich unter diese Grenze ausgedehnt werden kann. Da die langwelligen T-T Absorptionsbanden der meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe symmetrieverboten sind und deshalb kleine Absorptionskoeffizienten aufweisen (ε_T = 50 - ca. 500 $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$), muss zudem die Empfindlichkeit der Messapparatur sehr hoch sein.

Substanz	E_{S_1} [cm^{-1}]	E_{T_1} [cm^{-1}]	$\Delta E_{S_1T_1}$ [cm^{-1}]
Naphthalin	32'200(A)	21'300	10'900
Anthracen	26'400(F)	14'950	11'450
Phenanthren	29'550(F)	21'700	7'850
Naphthacen	21'150(A)	10'250*	10'900
Benz[a]anthracen	26'000(F)	16'800	9'200
Chrysen	27'600(A)	19'900	7'700
Triphenylen	29'900(A)	23'300	6'600
Pyren	26'800(A)	16'900	9'900
Pentacen	17'200(A)	6'400**	10'800
Dibenz[a,h]anthracen	25'300(A)	18'300	7'000
Picen	26'500(A)	20'100	6'400

Tabelle 2 Energien der tiefsten Singulett- und Triplettzustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen. ***
Die Singulettenergien sind den UV-Absorptionsspektren (A) bzw. den Fluoreszenzspektren (F) entnommen. Die Triplettenergien stammen mit zwei Ausnahmen aus den Phosphoreszenzspektren.

* Aus der $S_0 \rightarrow T_1$ Absorption berechnet [69]

** Berechneter Wert [9]

*** In Wirklichkeit sind in der Tabelle nicht die Energien, sondern die Wellenzahlen der Uebergänge eingetragen. Die obige Ausdrucksweise ist jedoch in der Spektroskopie üblich. Durch Multiplikation mit dem Faktor $1,9863 \cdot 10^{-23}$ erhält man die Energien in der SI-Einheit J.

Der spektroskopische Nachweis von angeregten Triplettzuständen unterhalb von S_1 konnte bei Anthracen [13-16] und 2-Methylanthracen [17] sicher erbracht werden. Einige weitere Verbindungen, z.B. 9-Methylanthracen, 1,5-Dichloranthracen [17] und Naphthacen ('Tetracen')[16,18] besitzen wahrscheinlich ebenfalls solche Zustände, doch sind die Verhältnisse noch nicht geklärt. Gut untersucht ist auch Pyren, das einen Zustand knapp oberhalb von S_1 besitzt [19].

Diese wenigen Fälle reichen zur Prüfung von Parisers Theorie nicht aus, und man muss sich deshalb mit indirekten Hinweisen auf tiefliegende Triplettzustände begnügen. Lumineszenzmessungen an Naphthalin [20], Anthracen [21] und Pyren [22] haben gezeigt, dass die Raten für das Intersystem Crossing k_{ISC} temperaturabhängig sind und in der Form

$$k_{ISC} = k^0_{ISC} + A \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad (1)$$

dargestellt werden können. Diese Abhängigkeit verträgt sich gut mit der Idee von zwei gleichzeitig benützten Wegen für den Singulett-Triplett Uebergang. Der temperaturunabhängige Anteil k^0_{ISC} beschreibt dann den direkten Uebergang $S_1 \dashrightarrow T_1$, während der temperaturabhängige Teil den Uebergang in ein um die Aktivierungsenergie E_a oberhalb von S_1 gelegenes angeregtes Triplett charakterisiert (indirekter Prozess $S_1 \dashrightarrow T_n \dashrightarrow T_1$). Die experimentellen Werte für E_a (Naphthalin-h_8: 352 cm^{-1}; Naphthalin-d_8: 345 cm^{-1}; Pyren-h_{10}: $\sim$ 0 cm^{-1}*; Pyren-d_{10}: 900 cm^{-1}) entsprechen Zuständen, die nur wenig über S_1 liegen. Allerdings kann die Temperaturabhängigkeit auch anders erklärt werden. Schlag, Schneider und Fischer haben nicht weniger als fünf Möglichkeiten angegeben [5].

Auch die Druckabhängigkeit von k_{ISC} gestattet eine Unterscheidung zwischen direktem und indirektem Uebergang. Untersuchungen von Naphthalin in der Gasphase weisen auf indirektes Intersystem Crossing hin [24]. Die Beobachtung der Triplettbildung mit Hilfe

---

*Andere Autoren geben 100 cm^{-1} bzw. 560 cm^{-1} an [23]. Zur Energieeinheit vgl. Anmerkung Tab. 2

der zeitaufgelösten T-T Spektroskopie liefert jedoch entgegengesetzte Resultate [25].
Eine wichtige Methode ist schliesslich die Zeemann-Spektroskopie zur Bestimmung der Spinpolarisation. Einige Resultate liegen vor: Bei Benzophenon [26] und Chinoxalin [27] überwiegt der direkte Weg, bei 2,3-Dichlorchinoxalin [27] und Naphthalin [28] der indirekte.

Trotz erheblicher Anstrengungen ist die Situation auch bei einfachen Molekülen noch ungewiss. Die mit den indirekten Methoden gewonnenen Daten können kaum ohne Willkür ausgewertet werden. Sie liefern deshalb nur selten eindeutige Ergebnisse.

Solche Interpretationsschwierigkeiten treten bei der direkten Beobachtung der Triplettzustände nicht auf. Aus diesem Grund ist die T-T Spektroskopie zur Klärung der Situation besonders geeignet. Eine wichtige Einschränkung besteht allerdings: Möglicherweise sind nicht nur die optisch erfassbaren Molekülzustände an den Desaktivierungsprozessen beteiligt, sondern auch unsichtbare Zustände (z.B. Ionenzustände, Molekülzustände mit besonderer Geometrie etc.). Eine gewisse Unsicherheit wird also stets bleiben. Solange die Lagen der 'normalen' Triplettzustände aber nicht bekannt sind, fehlt den Spekulationen über zusätzliche Molekülzustände eine sichere Grundlage.

In der vorliegenden Arbeit werden die tiefliegenden Triplettzustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der T-T Spektroskopie untersucht. Aus dieser Zielsetzung ergeben sich einige Forderungen, die im folgenden stichwortartig zusammengefasst sind:

- Die Messungen müssen den Bereich der Singulett-Triplettaufspaltung $\Delta E_{S_1T_1}$ (vgl. Tabelle 2) überdecken. Sie sind deshalb im Bereich des nahen IR ($\approx$700-2000 nm, entsprechend etwa $\approx$5000-15000 cm^{-1}) durchzuführen.

- Messungen von $\approx$700-1000 nm ($\approx$10'000-15'000 cm^{-1}) bieten keine besonderen Schwierigkeiten. Hier können die konventionellen

Messtechniken angewandt werden [3]. Dagegen erfordert der längerwellige Bereich (1000-2000 nm $\hat{=}$ 5000-10'000 cm^{-1}) eine spezielle Messapparatur mit einem IR-empfindlichen Detektorsystem. In diesem Wellenlängengebiet sind schon vereinzelt Messungen durchgeführt worden [29-30], aber ausschliesslich an Substanzen mit sehr hohen Triplett-Absorptionskoeffizienten (Farbstoffen). Die Apparatur ist deshalb neu zu entwickeln und auf die besonderen Bedürfnisse der Untersuchung auszurichten.

- Aus messtechnischen Gründen (Erfassung kleiner Triplettextinktionen) sollten die Triplettkonzentrationen der Probensubstanzen möglichst gross sein. Dies ist mit hohen Anregungsintensitäten und Messungen bei tiefen Temperaturen zu erreichen. Der ersten Massnahme sind allerdings enge Grenzen gesetzt, da die bei starker Anregung auftretenden Nebeneffekte (Photochemie, bimolekulare Desaktivierungsprozesse etc.) stören.

- Da die langwelligen Triplettübergänge von aromatischen Kohlenwasserstoffen normalerweise, wie erwähnt, symmetrieverboten sind, muss die Messapparatur auch extrem kleine Absorptionen (entsprechend Triplett-Absorptionskoeffizienten in der Grössenordnung von $\varepsilon_T \approx 100\ \ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$) noch reproduzierbar wiedergeben. Dazu ist eine spezielle Messelektronik nötig.

An dieser Stelle sind einige Ueberlegungen zur Wahl der Probensubstanzen angebracht. Grundsätzlich kommen für die Untersuchung alle Verbindungen mit hoher Singulett-Triplettaufspaltung in Frage. Eine Reihe von Bedingungen schränkt jedoch die Zahl der verwendbaren Substanzen drastisch ein. So müssen die Triplettquantenausbeute und die Triplettlebensdauer hoch sein, die Singulettabsorption möglichst langwellig und die Photochemiequantenausbeute vernachlässigbar klein. Zudem sollten die Systeme rechnerisch zugänglich sein und bei der theoretischen Behandlung keine Besonderheiten (z.B. in Form von

Heteroatomen) aufweisen. Die Existenz von tiefliegenden Triplettzuständen wird nämlich von vielen Molekülrechnungen vorausgesagt [9,16,31-34]*. Ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell gefundenen Zuständen dürfte Aufschluss über die Frage geben, wie weit sich die an Singulettzuständen gewonnenen Erfahrungen auf die Triplettmannigfaltigkeit übertragen lassen.

Obwohl die kleinen Triplettabsorptionskoeffizienten einen schwerwiegenden Nachteil darstellen, erweisen sich die hoch symmetrischen kondensierten Aromaten als beste Substanzklasse. Aus praktischen Ueberlegungen (Löslichkeit, Reinigungsmöglichkeiten, Isomerenfreiheit) beschränkt man sich mit Vorteil auf Systeme mit fünf oder weniger Ringen. Da diese Verbindungen zu den gebräuchlichen Kohlenwasserstoffen gehören, sind sie mit wenigen Ausnahmen in der erforderlichen Reinheit verfügbar.

Auch die experimentelle Methode wird weitgehend durch die Problemstellung festgelegt. Bimolekulare Desaktivierungen, Mehrquantenprozesse und photochemische Umsetzungen verfälschen die Resultate und müssen möglichst klein gehalten werden. Daher scheiden Techniken, die hohe Anregungsintensitäten voraussetzen von vornherein aus. Dies gilt besonders für die verschiedenen Formen der Blitzlichtspektroskopie. Von den in [3] und [38] diskutierten Methoden erfüllt einzig die Modulationstechnik alle Anforderungen. Bei ihr wird die Probe mit mässigen Lichtintensitäten moduliert angeregt. Dadurch ändert sich die Besetzung des tiefsten Triplettzustandes periodisch. Auch die Absorption der Probe ist zeitlich nicht mehr konstant. Die Messung der kleinen optischen Dichteunterschiede gestattet Rückschlüsse auf die T-T Absorptionskoeffizienten und weitere physikalische Grössen.

Die ersten auf diesem Prinzip beruhenden T-T Spektrometer wurden von Labhart [35] und fast gleichzeitig von Dyson und Slifkin [36]

---

* Die Zahl der publizierten Molekülrechnungen ist so gross, dass hier nur einige besonders wichtige Arbeiten zitiert werden können.

entwickelt. Neuere Arbeiten enthalten zahlreiche Verbesserungsvorschläge [37-42].*

Sie sind bei der Konstruktion der hier verwendeten IR-Messapparatur so weit als möglich berücksichtigt worden. Eine ausführliche Beschreibung wird im nächsten Kapitel gegeben. Kapitel 3 ist der Berechnung der Messeffekte gewidmet. Dann folgen die eigentlichen Messresultate. PPP-Rechnungen und eine Diskussion der Ergebnisse runden die Arbeit ab.

---

* Die Anwendungen der Modulationstechnik beschränken sich nicht auf die T-T Spektroskopie. Sie umfassen ganz allgemein die spektroskopische Beobachtung von metastabilen ('kurzlebigen') Teilchen (Zwischenprodukte bei Photoreaktionen, Radikale, Charge-transfer Zustände etc.) sowie kinetische Studien. Vgl. z.B. [43-44]

2. OPTISCHER UND ELEKTRONISCHER AUFBAU DER MESSAPPARATUR

2.1 Optischer Aufbau

Die Messapparatur ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Sie entspricht weitgehend der üblichen Aufstellung [38,39,41], weist aber einige Besonderheiten auf:

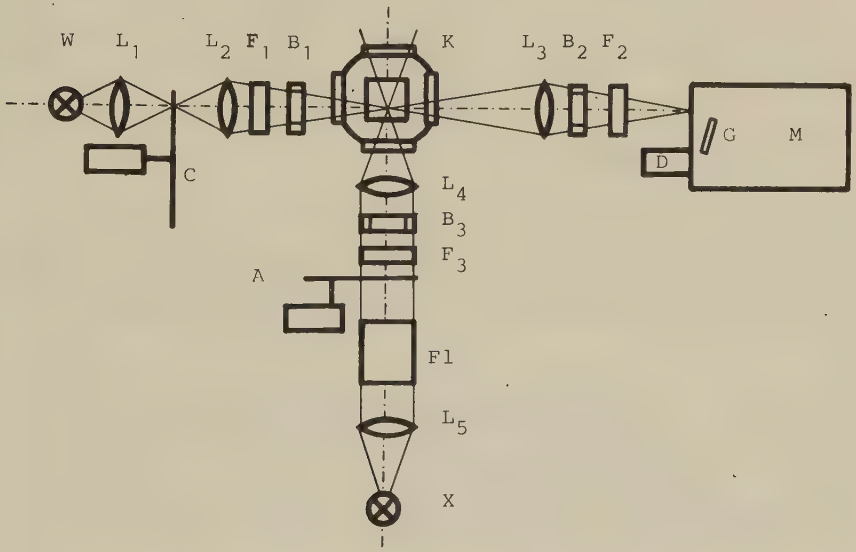


Abb. 2 Optischer Aufbau der Messapparatur

W	=	Messlichtquelle (50 W Wolframlampe)
X	=	Anregungslichtquelle (Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 W)
L_1-L_5	=	Quarzlinsen
B_1-B_3	=	Lochblenden
F_1-F_3	=	Glasfilter
Fl	=	Flüssigkeitsfilter
K	=	Kryostat (Quarzglas)
P	=	Probenzelle
C	=	Messlichtunterbrecher (Segmentscheibe)
A	=	Anregungslichtklappe
M	=	Monochromator
G	=	Beugungsgitter
D	=	Detektorsystem (Photomultiplier/PbS-Zelle)

- Monochromatorgitter und Detektorsystem sind für einen Messbereich von 600-2050 nm ($\hat{=}$ 4900-16500 cm^{-1}) ausgelegt.
- Der Kryostat K ermöglicht Messungen bei tiefer Temperatur.
- Neben dem Anregungslicht wird auch das Messlicht moduliert (Doppelmodulation mit zwei verschiedenen Frequenzen).
- Das Messlicht durchläuft die Probe polychromatisch. Dadurch entfällt der normalerweise verwendete zweite Monochromator.

Die verschiedenen Teile der Apparatur werden im folgenden einzeln besprochen.

2.1.1 Anregungssystem

Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 W wird mit den Linsen L_4 und L_5 so auf die Probe abgebildet, dass eine möglichst hohe Bestrahlungsstärke resultiert. Im Strahlengang befinden sich zwei Filter, eine Blende (B_3) und die Anregungslichtklappe A.

Das Flüssigkeitsfilter Fl dient zur Wärmeabsorption. Es besteht aus einem 52 mm langen Chromstahlzylinder und ist auf beiden Seiten mit einer Quarzglasscheibe abgeschlossen. Die Füllung kann den Probensubstanzen und dem Glasfilter F_3 angepasst werden. Besonders bewährt haben sich die in Tab. 3 aufgeführten drei Kombinationen.

Flüssigkeitsfilter Fl		Glasfilter F_3
Filtersubstanz	Konzentration	
H_2O	-	UG 11
$CuSO_4$	80 g/ℓ	-
$NiSO_4$ $CoSO_4$ H_2SO_4	250 g/ℓ 45 g/ℓ 0,5 mℓ/ℓ	-

Tabelle 3 Filterkombinationen für das Anregungslicht. Die Kupfersulfatlösung zersetzt sich bei längerer Bestrahlung und muss häufig erneuert werden.

Abb. 3 zeigt die spektrale Verteilung des Strahlungsflusses I am Ort der Probe im Bereich von 200-500 nm. Die Werte wurden aktinometrisch bestimmt. Sie unterliegen wegen der Lampenalterung grösseren Schwankungen.

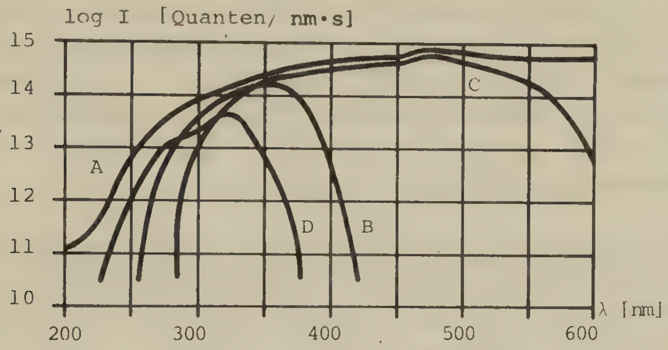


Abb. 3 Spektrale Verteilung des Strahlungsflusses I am Ort der Probe

A) Spektrum der Lampe XBO 450 W ohne Filter
B) Filter H_2O + UG 11
C) $CuSO_4$
D) $NiSO_4/CoSO_4$
Schichtdicke des Flüssigkeitsfilters 52 mm·
Filterlösungen gemäss Tab. 3

Die Klappe A kann je nach der Triplettlebensdauer der Probensubstanz mit den Frequenzen 1/5 Hz oder 1/10 Hz betrieben werden. Sie erzeugt rechteckförmige Anregungslichtpulse.

Normalerweise erfolgt die Anregung rechtwinklig zum Messlichtstrahl. Die Apparatur kann jedoch mit zwei versetzt angeordneten Umlenkspiegeln leicht auf'in line' Betrieb umgestellt werden. (Abb. 4)

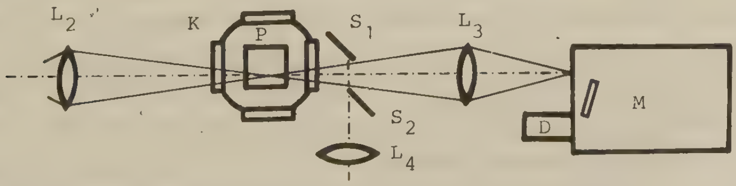


Abb. 4 Anregungslichtoptik bei 'in line' Betrieb

S_1, S_2 = Umlenkspiegel. Die übrigen Symbole entsprechen der Abb. 2

2.1.2 Messlichtoptik

Das von einer 50 W Wolfram-Iod-Quarzlampe erzeugte Messlicht wird mit der Linse L_1 verkleinert auf die Unterbrecherscheibe abgebildet und anschliessend mit L_2 rückvergrössert. Die Brennweite der zweiten Linse ist so gewählt, dass das Bild des Lampenwendels in die Mitte der Probenzelle P zu liegen kommt. Nach dem Kryostaten fasst eine weitere Linse (L_3) das divergente Strahlenbündel zusammen und fokussiert es auf den Eintrittsspalt des Monochromators.

Der Lichtunterbrecher besteht aus einer rotierenden Scheibe mit 30 Segmenten. Durch Variation der Betriebsspannung kann die Drehgeschwindigkeit stufenlos reguliert werden. Im Bereich von 20-1200 Hz sind beliebige Unterbrecherfrequenzen einstellbar.

Zwei Glasfilter F_1 und F_2 unterdrücken die sichtbaren und UV-Anteile des Messlichts. Auf diese Weise wird verhindert, dass kurzwelliges Licht in den Monochromator gelangt und als Streulicht höherer Ordnung in Erscheinung tritt. Die verwendeten Filterkombinationen sind in Tab. 4 aufgeführt. Abb. 5 enthält die entsprechenden Transmissionskurven.

Messbereich	F_1	F_2
600-700 nm	OG 4	OG 4
700-1300 nm	RG 8	RG 8
1300-2050 nm	RG 8	RG 1000

Tabelle 4 Filterkombinationen zur Unterdrückung von sichtbarem und UV-Licht.
Sämtliche Filter sind 2 mm dick
(Schott & Gen., Mainz)

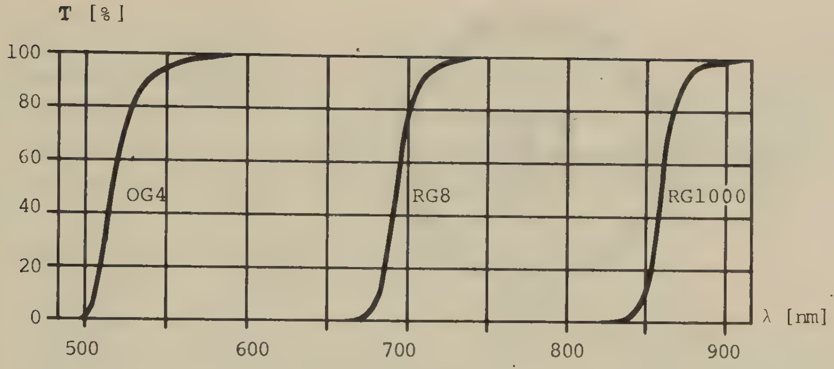


Abb. 5 Transmission der Filter OG 4, RG 8 und RG 1000 (Schichtdicke 2 mm)

Mit diesen Kombinationen konnte das unerwünschte Streulicht in allen Fällen wirksam ausgeschaltet werden.

2.1.3 Kryostat, Temperaturregelung, Probenzelle

Der Kryostat besteht aus einem Quarz-Dewargefäss mit vier rechtwinklig angeordneten Suprasil-Doppelscheiben. Zur Kühlung des Systems dient kaltes Stickstoffgas, welches in einem externen Vorratsgefäss (10 ℓ Glasdewar) durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff gewonnen wird. Vorratsgefäss und Kryostat verfügen je über eine elektrische Heizung, damit der Stickstoffstrom und die Temperatur des Probenraumes fein reguliert werden können. Im Innern des Kryostaten befindet sich ein Platin-Widerstand zur Temperaturmessung. Ein Regler sorgt für die automatische Anpassung der Heizleistung.

Durch eine Oeffnung im Deckel des Kryostaten kann die Probenzelle eingeführt werden. Sie ist unterteilt in eine Quarzküvette aus unten zugeschmolzenem Vierkantrohr (Innenmasse 1x1x4,5 cm), einen Quarz-Pyrex-Uebergang und eine Halterung (20 cm Pyrexrohr mit Schraubverschluss). Dank einer Blende aus Kupferblech sind die Bereiche für das Anregungs- und Messlicht genau abgegrenzt. Der ganze Kryostat ist bezüglich der Messlichtachse leicht asymmetrisch montiert (Abb. 6). Auf diese Weise erreicht man, dass das Messlicht die Region mit den höchsten Triplettkonzentrationen erfasst.

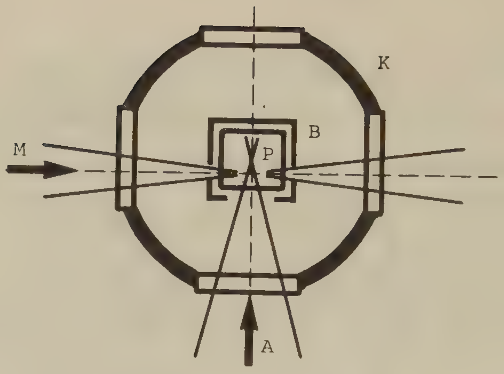


Abb. 6 Schnitt durch den Kryostaten
und die Probenzelle
M = Messlichtachse A = Anregungslichtachse
P = Quarzküvette B = Blende aus Kupferblech

2.1.4 Monochromator

Das polychromatische Messlicht wird in einem Gitter-Monochromator (Czerny-Turner Typ) mit folgenden Eigenschaften zerlegt:

Gitter: 10,2 x 10,2 cm, 6000 Furchen pro cm,
Blazewellenlänge 1500 nm (Jobin-Yvon),
Oeffnungsverhältnis 1:4,
Spektrale Auflösung: 3 nm pro mm Spaltbreite,
Breite der Ein- und Austrittsspalten: 1 mm.

Der Monochromatorvortrieb erfolgt wahlweise von Hand oder mit einem Elektromotor. Die Wellenlängeneichung wurde periodisch mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe überprüft.

2.2 Elektronischer Aufbau

Das Messprinzip des T-T Spektrometers ist recht einfach: Man bestimmt die optische Dichte der Probe mit und ohne Anregungslicht und vergleicht die beiden Werte. Dagegen bereitet die Verarbeitung der Detektorsignale einige Schwierigkeiten. Das Nutzsignal fällt in Form von kleinen Aenderungen des intensiven Messlichtstrahls an. Anders als bei Lumineszenzspektrometern (Phosphoroskopen und Fluorimetern) kann die Messelektronik nicht auf den

Nachweis von möglichst kleinen Lichtintensitäten ausgerichtet werden. Entscheidend ist vielmehr das Signal:Rausch-Verhältnis bei mittleren bis grossen Signalen. Erfahrungsgemäss sind befriedigende Ergebnisse nur mit etlichem Aufwand zu erzielen.

Abb. 7 zeigt ein Blockschema der Elektronik.

In der Schaltung werden die Vorteile der phasenempfindlichen Demodulation (phase sensitive detection) ausgenützt. Eine Besonderheit stellt die Doppelmodulation mit einer hohen (600-1000 Hz) und einer niedrigen (1/5, 1/10 Hz) Frequenz dar. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, muss die Periode der Anregungslichtmodulation möglichst gross gewählt werden, wenn die Effekte maximal sein sollen. Normalerweise begnügt man sich allerdings mit dem doppelten bis dreifachen Wert der Triplettlebensdauer * der untersuchten Substanz. Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen entspricht dies Perioden von einigen Sekunden. Die gebräuchlichen phasenempfindlichen Demodulatoren sind bei so kleinen Frequenzen nicht mehr einsetzbar. Deshalb dient eine Hilfsmodulation des Messlichtstrahls zur Steuerung des PSDs. Die Frequenz des Anregungslichts wird erst für den Betrieb des Integrators herangezogen.

2.2.1 Detektoren

Es ist unzweckmässig, den ganzen Messbereich mit einem einzigen Detektorsystem abzudecken. Für den Rotbereich des Spektrums (bis ca. 900 nm) eignet sich ein Photomultiplier mit S1 (AgOCs)-Kathode (Philips 150 CVP). Das Nahe IR wird mit Bleisulfidzellen (Philips 61 SV, Hamamatsu P 394-A) erfasst.

Die relative Energieempfindlichkeit der verwendeten Detektoren ist in Abb. 8 dargestellt.

* gemeint ist die Lebensdauer des tiefsten Triplettzustandes T_1 (Phosphoreszenzlebensdauer)

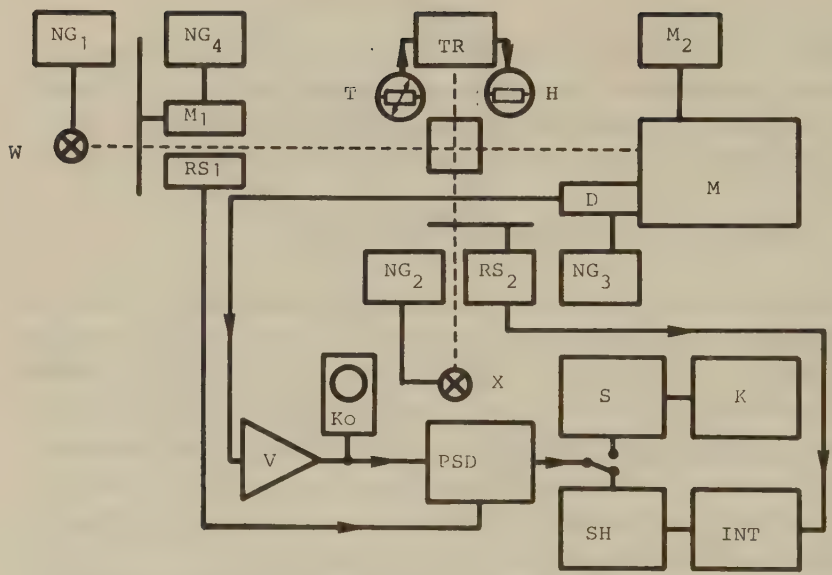


Abb. 7 Blockschema des elektronischen Aufbaus der T-T Apparatur

W	50 W Wolframlampe (Messlicht)
X	Xenon-Hochdrucklampe XBO 450 W (Anregungslicht)
NG_1	Netzgerät für die Wolframlampe (12 V=, stabilisiert)
NG_2	Netzgerät für die Xenonlampe (Heinzinger TNX 450)
NG_3	Netzgeräte für die Detektoren: - 800-1500 V=, variabel (für Photomultiplier) - 50- 200 V=, variabel (für PbS-Zellen)
NG_4	Netzgerät für den Lichtunterbrecher (4-25 V=, variabel)
M_1	Synchronmotor des Lichtunterbrechers
M_2	Motor für den Monochromatorvortrieb
M	Monochromator
D	Detektoren: - Photomultiplier Philips 150 CVP - PbS-Zellen Philips 61 SV/Hamamatsu P 394-A
V	Impedanzwandler und Vorverstärker (Brookdeal Typ 450)
PSD	Phasenempfindlicher Detektor (Brookdeal Typ 411/9412-A)
SH	Sample and Hold Schaltung
INT	Signalintegrator
S	Schreiber
K	Kompensationsspannung (0-10 V=, variabel)
Ko	Kathodenstrahloszillograph (Telequipment S 51 B)
RS_1	Referenzsignalgenerator des Lichtunterbrechers
RS_2	Steuerung und Referenzsignalgenerator der Anregungslichtklappe
TR	Temperaturregler
T	Pt-Widerstand für die Temperaturmessung
H	Heizwicklung (im Innenraum des Kryostaten)

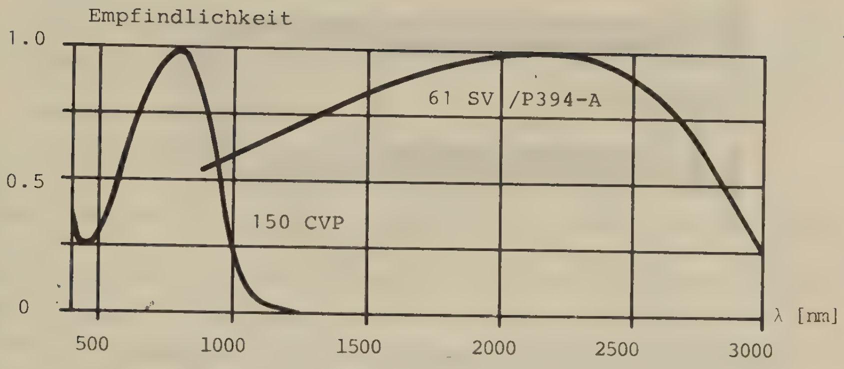


Abb. 8 Relative spektrale Energieempfindlichkeit des Photomultipliers 150 CVP und der PbS-Zellen 61 SV (Philips) bzw. P 394-A (Hamamatsu).
Die Empfindlichkeiten sind bei 800 nm (Photomultiplier) bzw. 2200 nm (Pbs-Zellen) auf den Wert 1 normiert.
Quellen: [45-47]

Beim Einsatz des Photomultipliers stellen sich keine besonderen Probleme, da die interne Verstärkung der Röhre durch Erhöhen der Betriebsspannung immer so gesteigert werden kann, dass der Detektor das Signal:Rausch-Verhältnis bestimmt (detector noise limited operation). Ein kühlbares Detektorgehäuse (Abb. 9) sorgt zudem für eine wirksame Verminderung der Rauschleistung.

Als Kühlmittel dient die Abluft des Kryostaten. Die vor der Kathode befindliche Quarzglasscheibe trennt den gekühlten Teil des Detektors vom ungekühlten Befestigungsflansch ab. Ein Wärmeschlauch bringt das Kühlgas auf Zimmertemperatur und leitet es in die Vorkammer des Gehäuses. Dadurch entsteht eine konstante Luftzirkulation, die das Beschlagen der Scheiben verhindert.

Die Wahl des Vorverstärkers ist ganz unkritisch. Falls die Eingangsimpedanz des phasenempfindlichen Demodulators genügend

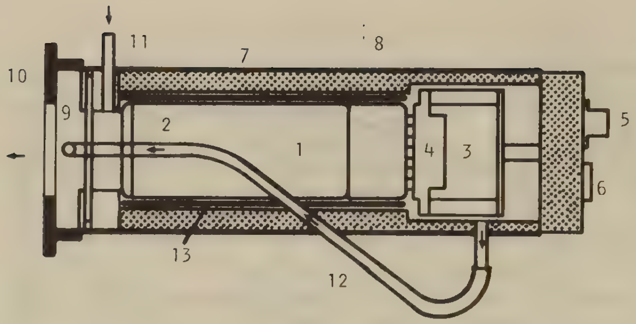


Abb. 9 Schnitt durch das kühlbare Photomultipliergehäuse

1 Photomultiplier, 2 Kathode, 3 Spannungsteiler,
4 Sockel, 5 Ausgang, 6 Hochspannungsbuchse,
7 äusseres Gehäuse, 8 Wärmeisolation,
9 Quarzglasscheibe, 10 Befestigungsflansch,
11 Einlass für das Kühlgas, 12 Wärmeschlauch,
13 Abschirmung

gross ist (>100 kΩ), kann er überhaupt weggelassen werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Bleisulfiddetektoren. Da diese Elemente nur als passive Photoleitfähigkeitszellen wirken, kommt der externen Schaltung entscheidende Bedeutung zu (Abb. 10)

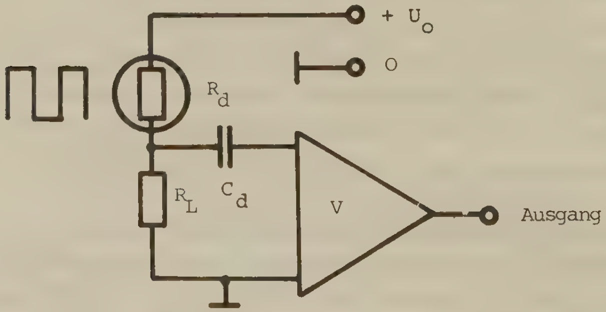


Abb. 10 Schaltung der Bleisulfidzellen

An den Vorverstärker V sind folgende Forderungen zu stellen:

- kleine Mikrofonieempfindlichkeit,

- sehr hohe Eingangsimpedanz (die Impedanz der PbS-Zellen beträgt in der Regel mehr als 1 MΩ),
- geringes Eigenrauschen,
- stabiler Verstärkungsfaktor.

Diese Bedingungen werden vom Verstärker Brookdeal Typ 450 erfüllt.

Bezüglich des Rauschverhaltens sind die Photomultiplier den PbS-Zellen deutlich überlegen. Ein quantitativer Vergleich ist schwierig, weil die Rauscheigenschaften traditionell in unterschiedlichen Einheiten ausgedrückt werden. Bei Multipliern spricht man in der Regel vom Dunkelstrom (d.h. dem bei völliger Dunkelheit fliessenden Anodenstrom), während bei Halbleiterdetektoren Angaben über die äquivalente Rauschleistung (noise equivalent power NEP) und die Detektivität (detectivity) D* gebräuchlich sind. Die erste Grösse ist ein Mass für die Empfindlichkeit des Detektors. Sie entspricht der Strahlungsleistung, die bei einer Bandbreite von 1 Hz ein Signal:Rauschverhältnis von 1 erzeugt.

$$NEP = \frac{E_d \cdot A \cdot N}{S \cdot (\Delta\nu)^{1/2}} \quad [W/Hz^{1/2}] \qquad (2)$$

E_d = Intensität der auf die Detektorfläche fallenden Strahlung $[W/cm^2]$
A = aktive Detektorfläche $[cm^2]$
S = Signalspannung des Detektors
N = Rauschspannung des Detektors
$\Delta\nu$ = effektive Bandbreite des Systems [Hz].

Die Detektivität D* ist definiert als Reziprokwert des NEP, multipliziert mit der Quadratwurzel der aktiven Detektorfläche:

$$D^* = \frac{A^{1/2}}{NEP} \qquad (3)$$

Alle diese Rauschgrössen sind von den Versuchsbedingungen abhängig, bei denen sie bestimmt werden. So unterscheidet sich beispielsweise die Detektivität D^*_λ für monochromatisches Licht vom Wert D* für Schwarzkörperstrahlung. Unterschiedliche Messbedin-

gungen verunmöglichen deshalb die direkte Umrechnung der Empfindlichkeits- und Rauschmasse. Tabelle 5 liefert jedoch einige Anhaltspunkte.*

Detektor	Typ	$A[cm^2]$	NEP $[W/Hz^{1/2}]$	$D^*_\lambda[cm\ Hz^{1/2}/W]$
Photomultiplier	150 CVP	8,0	$6,6 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{13}$
PbS-Zelle	61 SV	0,36	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{10}$
PbS-Zelle	P394-A	0,10	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{10}$

Tabelle 5 Aktive Detektorfläche, äquivalente Rauschleistung (NEP) und Detektivität D^*_λ der verwendeten Detektoren

Messbedingungen: 150 CVP: λ=800 nm, Betriebsspannung 1800 V, kontinuierliches Licht.

61 SV: λ=2000 nm, Chopperfrequenz 800 Hz, Bandbreite des Verstärkers 50 Hz.

P394-A: Polychromatisches Licht (SiC-Quelle, T=1300 K), Chopperfrequenz 1000 Hz, Bandbreite des Verstärkers 1 Hz.

Die optimalen Betriebsbedingungen für die Bleisulfidzellen können nur durch eine genaue Analyse des Detektorrauschens gefunden werden [48-50]. Detektivität und äquivalente Rauschleistung charakterisieren das Rauschen nämlich nur bei sehr kleinen Lichtintensitäten. Bei mittleren und hohen Intensitäten (also der in der TT Spektroskopie vorliegenden Situation) treten aus verschiedenen

---

* Die Werte für den Photomultiplier 150 CVP wurden aus den Angaben des Datenblattes [45] wie folgt berechnet: Die Kathodenempfindlichkeit der Röhre beträgt 2,5 m A/W. Bei einer Betriebsspannung von 1800 V ist der Verstärkungsfaktor $3,6 \cdot 10^6$. Daraus folgt die Anodenempfindlichkeit zu $9,0 \cdot 10^3$ A/W. Der Dunkelstrom von rund 10 A entspricht somit einer Lichtleistung von $1,11 \cdot 10^{-9}$ W. Da die Ansprechzeit des Photomultipliers $3,5 \cdot 10^{-9}$ s beträgt, ergibt sich für die Bandbreite des Systems der Wert $2,86 \cdot 10^8$ Hz. Die Quadratwurzel ist $1,69 \cdot 10^4$ $Hz^{1/2}$. Division der Lichtleistung ($1,11 \cdot 10^{-9}$ W) durch diese Zahl ergibt gerade die äquivalente Lichtleistung NEP ($6,6 \cdot 10^{-14}$ $W/Hz^{1/2}$).

D* kann nach Formel (3) berechnet werden.

Gründen zusätzliche Beiträge auf, die die Gesamtrauschleistung erheblich vergrössern. Gleichzeitig wächst jedoch auch das Nutzsignal, sodass sich das Signal-Rausch-Verhältnis nicht notwendigerweise verschlechtert. Die günstigsten Verhältnisse liegen daher oft nicht bei besonders kleinen Lichtintensitäten vor.

Zur Beschreibung des Rauschens benötigt man das Rauschspektrum (noise spectrum) $G_{(i^2)}$. Es entspricht der frequenzmässigen Verteilung des zeitlich gemittelten Rauschstromquadrats

$$G_{(i^2)} = \frac{d\,\overline{i_r^{\,2}}}{df} \tag{4}$$

Aus $G_{(i^2)}$ können alle weiteren Rauschgrössen (Rauschstrom, -Spannung, -Leistung etc.) berechnet werden. Nach Humphrey [49] und Beneking [51] gilt für Halbleiterdetektoren:

$$G_{(i^2)} = \underbrace{\frac{4\,kT}{R}}_{1} + \underbrace{\frac{4\,i^2\,w\tau}{A\bar{p}d[1+(\omega\tau)^2]}}_{2} + \underbrace{i^x\,\frac{C}{Ad}\cdot\frac{1}{\nu^y}}_{3} + \underbrace{2\,q\bar{I}[\bar{\eta}\Phi - (1-\bar{\eta})]}_{4} \tag{5}$$

Die Symbole bedeuten:

k	=	Boltzmannkonstante
T	=	Detektortemperatur [K]
R	=	ohmscher Widerstand des Detektorsystems
i	=	Detektorstrom
A	=	aktive Detektorfläche
τ	=	Ansprechzeit (response time) des Detektors
$\bar{p}$	=	Gleichgewichtskonzentration der freien Elektronenlöcher (ohne Bestrahlung)
d	=	Schichtdicke des Halbleiterfilms
ν	=	Frequenz des gepulsten Lichts
ω	=	Kreisfrequenz des gepulsten Lichts ($\omega = 2\,\pi\nu$)
w	=	Wahrscheinlichkeit für den Einfang eines Elektrons durch den Donator (bei Zimmertemperatur ≈ 1)
q	=	Elektronenladung
$\bar{I}$	=	mittlerer Lichtstrom
$\bar{\eta}$	=	mittlerer Quantenwirkungsgrad (= mittlere Anzahl von befreiten Ladungsträgern pro absorbiertes Lichtquant)
x, y, C	=	empirische Konstanten
Φ	=	Boltzmannfaktor $\Phi = \frac{e^{h\nu^*/kT^*} - 1}{e^{h\nu^*/kT^*}}$

($h\nu^*$ = Energie der Lichtquanten, T^* = Schwarzkörpertemperatur der Lichtquelle).

Aus Gleichung (4) folgt für den Mittelwert des Rauschstromquadrats

$$\overline{i_r^{\,2}} = \int_{f_1}^{f_2} G_{(i^2)}\, df \tag{6}$$

Da die Funktion $G_{(i^2)}$ im schmalen Durchlassbereich der Messelektronik als konstant angesehen werden darf, gilt:

$$\overline{i_r^{\,2}} = G_{(i^2)} \int_{f_1}^{f_2} df = G_{(i^2)} (f_2 - f_1) = G_{(i^2)} \cdot \Delta f \tag{7}$$

mit

$$\Delta f = f_2 - f_1 \tag{8}$$

Die Integrationsgrenzen f_2 und f_1 sind durch die Bandbreite des Systems gegeben. Sie beziehen sich auf eine rechteckförmige Durchlasskurve mit f_2 als oberer und f_1 als unterer Grenzfrequenz. In realen Fällen ist die Flankensteilheit endlich. f_2 und f_1 sind dann nicht mehr eindeutig definiert, sodass die Beziehung (7) versagt. Bei 'weissem' Rauschen (d.h. wenn die Rauschanteile gleichmässig über alle Frequenzen verteilt sind) kann der wahre Frequenzverlauf jedoch durch die äquivalente Bandbreite B ersetzt werden

$$\Delta f = B = \frac{1}{m_{max}} \cdot \int_0^\infty m_{(f)}\, df \tag{9}$$

$m_{(f)}$ ist der Verstärkungsfaktor des Systems in Abhängigkeit von der Frequenz, m_{max} der Maximalwert von m.

Der Gesamtrauschstrom setzt sich nach Gleichung (5) aus vier Teilen zusammen.

1. <u>Thermisches Rauschen</u> (Johnson noise). Jeder ohmsche Widerstand R wirkt infolge der thermischen Bewegung der Ladungsträger

als Rauschquelle. Das mittlere Quadrat des thermisch bedingten Rauschstroms beträgt in der Bandbreite Δf

$$\overline{i_{rt}^{\;2}} = \frac{4\ kT}{R}\,\Delta f \tag{10}$$

In unserem Fall sind die Beiträge der Widerstände R_d und R_L zu berücksichtigen. Die beiden Rauschanteile ergeben zusammen:

$$\overline{i_{rt}^{\;2}} = \frac{4\ kT}{R_d}\,\Delta f + \frac{4\ kT}{R_L}\,\Delta f \tag{11}$$

Bei Zimmertemperatur (T = 295 K) ist $4\ kT = 1{,}629 \cdot 10^{-20}$ J.

2. Generations-Rekombinationsrauschen (G-R noise). Es wird hervorgerufen durch Aenderungen der Ladungsträgerdichte im Halbleiter. Diese statistischen Schwankungen übertragen sich als Rauschen auf den fliessenden Strom. Die Grösse des G-R Rauschens ist von der Bauweise des Detektors abhängig, da der entsprechende Term die aktive Detektorfläche A und die Schichtdicke d enthält.

3. Funkelrauschen (Flicker noise). Bei fast allen Bauelementen tritt ein nach niedrigen Frequenzen ansteigendes Rauschen auf. Möglicherweise sind Oberflächeneigenschaften dafür verantwortlich. Die Konstante C gibt das Ausmass des Funkelns an. Sie hängt von der Temperatur und den Eigenschaften des Detektormaterials ab. Für die Konstanten x und y findet man empirisch die Werte $x \approx 2$, $y \approx 1$.

4. Quantenrauschen. Spontane Schwankungen der Photonenmenge und der Photonenabsorption erzeugen einen weiteren Rauschbeitrag, das Photonen- oder Quantenrauschen. Man unterscheidet zwei Anteile. Der erste Term

$$\overline{i_{rq}^{\;2}} = 2\ q\bar{I}\bar{\eta}\Phi\Delta f \tag{12}$$

berücksichtigt die Schwankungen der Photonenmenge (d.h. die

Emissionsschwankungen der Lichtquelle), der zweite Term

$$\overline{i_{ra}^{\,2}} = 2\,q\bar{I}(1-\bar{\eta})\Delta f \qquad (13)$$

das durch die statistische Absorption gebildete Rauschen [51].

Mit Hilfe von Gleichung (5) kann die über dem Arbeitswiderstand R_L auftretende mittlere Rauschspannung N berechnet werden:

$$N = \overline{i_r^{\,2}} \cdot R_L \qquad (14)$$

Allerdings sagt der Absolutwert von N noch nichts über die Empfindlichkeit des Detektorsystems aus. Massnahmen zur Verminderung des Rauschens beeinflussen in der Regel auch die Grösse der Signalspannung. Deshalb ist nicht N selbst, sondern das Verhältnis von Signal- zu Rauschspannung zu betrachten.

Die Signalamplitude A_s folgt aus der Schaltung (Abb. 10) und den Betriebsparametern. Bezeichnet man den Dunkelwiderstand der PbS-Zelle mit R_0, so ergibt sich für die Spannung über R_L während der Dunkelphase

$$U_L = U_0 \cdot \frac{R_L}{R_L+R_0} \qquad (15)$$

Bei Belichtung sinkt der Detektorwiderstand um den Betrag ΔR. In der Hellphase gilt somit

$$U_L' = U_0 \cdot \frac{R_L}{R_L+R_0-\Delta R} \qquad (16)$$

Die Differenz der beiden Spannungen entspricht der Signalamplitude A_s

$$A_s = U_L' - U_L \qquad (17)$$

Die Widerstandsänderung ΔR ist proportional zur Lichtintensität. In unserem Fall gilt stets $\Delta R \ll R_0$. Gleichung (17) kann unter dieser Bedingung vereinfacht werden und man erhält:

$$A_s = U_0 \cdot \Delta R \cdot \frac{R_L}{(R_0+R_L)^2} \qquad (18)$$

Mit den Beziehungen (5), (14) und (18) können nun die günstigsten Betriebsparameter ermittelt werden:

- Die Signalamplitude A_s wird dann maximal, wenn der Arbeitswiderstand R_L gleich gross ist wie der Detektorwiderstand R_0. Man wählt deshalb $R_L \approx R_0$ *.

- Infolge der $\frac{1}{\nu}$ Abhängigkeit wird das Funkelrauschen bei genügend grossen Unterbrecherfrequenzen ν vernachlässigbar. Die Doppelmodulation erweist sich in dieser Beziehung als sehr vorteilhaft. Es ist zweckmässig, die untere Grenze für die Frequenz ν experimentell zu bestimmen. Mit $\nu > 500$ Hz erreicht man in jedem Fall die gewünschte Abschwächung.

- Die Betriebsspannung U_0 ist so festzulegen, dass das thermische Rauschen des Detektors gegenüber dem G-R Anteil vernachlässigbar wird. Bei den hier verwendeten PbS-Zellen sind dazu Spannungen von $\approx$80 V oder mehr nötig.

- Das Signal:Rausch-Verhältnis wird umso grösser, je höher die auf den Detektor fallende Lichtleistung ist. Deshalb beleuchtet man die aktive Detektorfläche mit einer möglichst grossen Bestrahlungsstärke.

Bei diesem Vorgehen ist das Gesamtrauschen im wesentlichen durch das G-R Rauschen und das Quantenrauschen gegeben. Tabelle 6 enthält die verwendeten Betriebsparameter.

Die Grösse des Kopplungskondensators C_d ist nicht kritisch. Seine Impedanz sollte bei der Frequenz ν jedoch klein sein gegen-

---

* über Gl. (14) und den G-R Term von Gl. (5) ist auch die Rauschspannung von R_L abhängig. R_L sollte deshalb etwas kleiner als R_0 sein.

über der Eingangsimpedanz des Verstärkers.

PbS-Zelle	R_0	R_L	U_0	C_d	ν
61 SV	1,4 MΩ	1 MΩ	120 V	1 μF	900 Hz
P 394-A	300 kΩ	220 kΩ	90 V	1 μF	900 Hz

Tabelle 6 Betriebsparameter der Bleisulfidzellen

2.2.2 Vorverstärker

Der Vorverstärker Brookdeal Typ 450 dient hauptsächlich als Impedanzwandler. Er verfügt über einen hochohmigen Eingang (Z_{ein} = 50 MΩ) und ist ausserordentlich rauscharm. Seine Bandbreite kann in Stufen geregelt werden (Abb. 11).

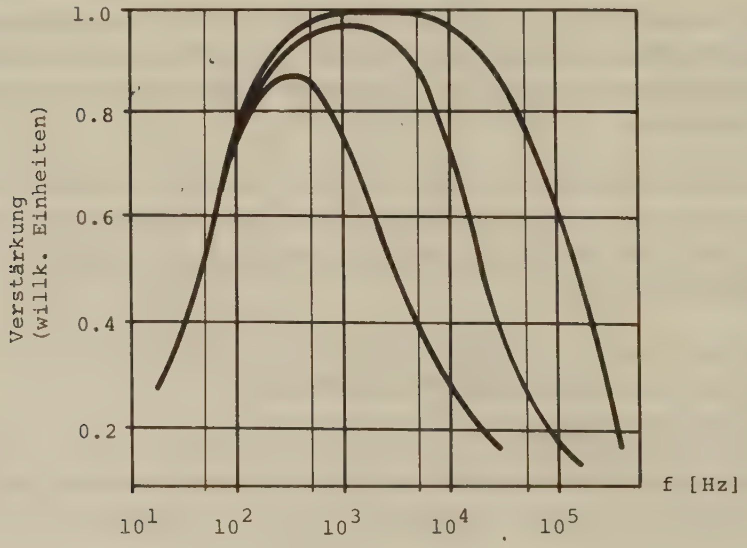


Abb. 11 Durchlasskurven des Vorverstärkers. Die 3 dB Frequenzgrenzen entsprechen den Einstellungen

A 100 Hz/ 1 kHz
B 100 Hz/ 10 kHz
C 100 Hz/100 kZh

Es ist nicht nötig, den Vorverstärker besonders schmalbandig zu betreiben, da die Bandbreite des gesamten Detektorsystems ohnehin durch den phasenempfindlichen Demodulator begrenzt wird. Dadurch entfallen aufwendige Filterkombinationen.

2.2.3 PSD, Integrator

Das verstärkte Signal wird phasenempfindlich gleichgerichtet und wahlweise auf den Eingang eines Integrators oder einen Schreiber geleitet. Der Integrator steuert die Anregungslichtklappe mit 1/5 oder 1/10 Hz und integriert die PSD-Signale während der Hell- bzw. Dunkelphase. Er zeigt auf einem Messgerät die Differenz der beiden Werte an. Da grosse Eingangssignale leicht zu einer Uebersteuerung des Systems führen, ist eine 'sample and hold' Schaltung vorgesehen [52]. Diese bestimmt vor der Integration die (konstante) PSD-Signalspannung und kompensiert sie auf Null. Während der Integrationsperiode werden dann nur noch die Signaländerungen aufsummiert. Die Grösse der Kompensationsspannung kann auf einem zweiten Messgerät abgelesen werden. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse sind in Abb. 12 die Signalformen der verschiedenen Stufen aufgezeichnet.

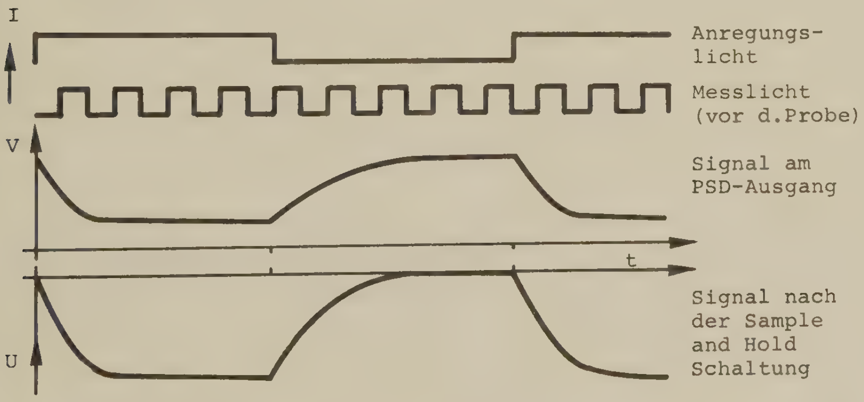


Abb. 12 Signalformen im T-T Spektrometer (Die Figuren sind nicht massstäblich gezeichnet)

Das Signal:Rauschspannungsverhältnis der beschriebenen Messelektronik beträgt bei der Wellenlänge λ = 1200 nm $1,5 \cdot 10^3$. Es handelt sich dabei um den unter normalen Versuchsbedingungen (tiefe Temperatur, glasbildende organische Lösungsmittel etc.) gemessenen effektiven Wert. Je nach der Probensubstanz entspricht er Triplett-Absorptionskoeffizienten in der Grössenordnung von 40-150 $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$. Das S:N-Verhältnis bleibt über den Messbereich der Apparatur nahezu konstant und nimmt erst bei den IR-Absorptionskanten der Lösungsmittel stark ab.

Eine weitere Verbesserung des S:N-Verhältnisses ist durch die Benützung des Integrators möglich. Normalerweise gewinnt man einen Faktor zwischen etwa 2 und 6. Die langen Messzeiten - das S:N-Verhältnis steigt ja lediglich mit der Quadratwurzel aus der Integrationszeit an - stellen aber an die Stabilität der Apparatur erhebliche Anforderungen, sodass Verbesserungen nur in einem beschränkten Ausmass möglich sind.

3. BERECHNUNG DES MESSEEFFEKTS

3.1 Messeffekt bei rechtwinkliger Anregung

Zur Berechnung der Effekte betrachten wir eine quaderförmige Probe der Schichtdicke d in einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Abb. 13)

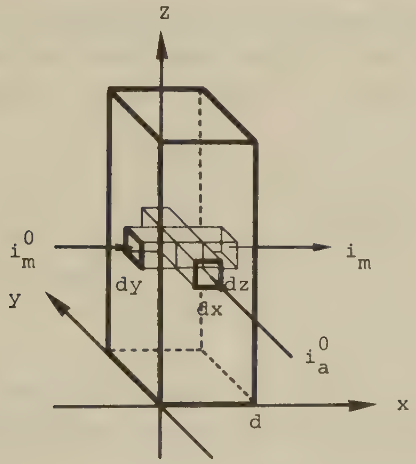


Abb. 13 Darstellung der Probe im rechtwinkligen Koordinatensystem

Das polychromatische Messlicht fällt mit der Intensität $i^0_{m(y,z,\lambda)}$ auf das infinitesimale Flächenelement dydz ein. Nach dem Durchlaufen der Probe beträgt die Intensität $i_{m(y,z,\lambda)}$ noch:

$$i_m = i_m^0 \cdot 10^{-D} \tag{19}$$

Dabei bedeutet $D_{(\lambda)}$ die optische Dichte der Probe.

Senkrecht zum Messlicht wird die Probe durch das ebenfalls polychromatische Anregungslicht bestrahlt. Die Intensitäten vor und

nach der Probe betragen $i^{0}_{a(x,z,\lambda)}$ bzw. $i_{a(x,z,\lambda)}$.

Dieses Anregungslicht erzeugt eine Triplettkonzentration $c_{T(x,y,z)}$. Da wir annehmen, dass sämtliche Moleküle entweder im Grundzustand oder im tiefsten Triplettzustand T_1 vorliegen (was bei kleinen Anregungsintensitäten stets der Fall ist) kann die Grundzustandskonzentration einfach ausgedrückt werden:

$$c_S = c_0 - c_T \tag{20}$$

c_0 ist die Grundzustandskonzentration der Probensubstanz in Abwesenheit von Anregungslicht. Die optische Dichte der Probe setzt sich aus den Anteilen von Singulett- und Triplettabsorption zusammen:

$$\begin{aligned} D_{(\lambda)} &= \int_0^d (c_0 - c_T)\,\varepsilon_S\,dx + \int_0^d c_T\varepsilon_T\,dx = \\ &= \int_0^d c_0\varepsilon_S\,dx + \int_0^d c_T(\varepsilon_T - \varepsilon_S)\,dx \end{aligned} \tag{21}$$

Da weder c_0 noch ε_S von x abhängig sind, kann der erste Term leicht berechnet werden. Er entspricht der optischen Dichte der Probe ohne Anregungslicht.

$$\int_0^d c_0\varepsilon_S\,dx = \varepsilon_S \cdot c_0 \cdot d = D_0 \tag{22}$$

Es gilt somit:

$$i_m = i_m^0 \cdot 10^{-D_0} \cdot 10^{\int_0^d c_T(\varepsilon_S - \varepsilon_T)\,dx} \tag{23}$$

Die im zweiten Faktor vorkommende Triplettkonzentration ist eine komplizierte Funktion der Koordinaten x, y und z. Unter der Voraussetzung

$$\int_0^d c_T(\varepsilon_S - \varepsilon_T)\,dx \ll 1 \tag{24}$$

d.h. bei genügend kleinen Triplettkonzentrationen, liefert die Entwicklung der Funktion (unter Vernachlässigung der quadratischen und höheren Glieder:)

$$i_m = i_m^0 \cdot 10^{-D_0} \left[1 + \ln 10 \cdot (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \int_0^d c_T \, dx \right] \qquad (25)$$

Wenn keine Triplettmoleküle vorhanden sind ($c_T = 0$), reduziert sich der Ausdruck zu

$$i_m' = i_m^0 \cdot 10^{-D_0} \qquad (26)$$

Somit gilt:

$$i_m = i_m' \left[1 + \ln 10 \cdot (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \int_0^d c_T \, dx \right] \qquad (27)$$

Der Messlichtfluss M nach der Probe ergibt sich durch Integration über y und z:

$$M = \int_{y,z} i_m \, dydz = \int_{y,z} i_m' \, dydz + \int_{y,z} i_m' \left[\ln 10 (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \int_0^d c_T dx \right] dydz \qquad (28)$$

In Abwesenheit von Triplettmolekülen gilt:

$$M' = \int_{y,z} i_m' \, dydz \qquad (29)$$

Bezeichnet man mit ΔM die Aenderung des Messlichtflusses infolge der Anwesenheit von Triplettmolekülen

$$\Delta M = M - M' \qquad (30)$$

so folgt für die relative Aenderung des Messlichts:

$$\frac{\Delta M}{M'} = \ln 10 \cdot (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \frac{\int_{y,z} i_m' \int_{x=0}^{d} c_T \, dxdydz}{\int_{y,z} i_m' \, dydz} \qquad (31)$$

ε_S und ε_T sind bei der Messwellenlänge λ_m zu bestimmen.

Da das Detektorsystem linear auf die Lichtintensität anspricht, gilt der obige Ausdruck auch für die relative Aenderung des Detektorsignals. Er entspricht zudem in guter Näherung der Aenderung der optischen Dichte ΔD mit und ohne Anregung:

$$\frac{\Delta M}{M'} = \frac{\Delta S}{S'} \approx \Delta D \tag{32}$$

(S' = Detektorsignal in Abwesenheit von Triplettmolekülen;
ΔS = Differenz der Detektorsignale mit und ohne Anregung).

Gleichung (31) ist noch nicht direkt verwertbar, da sie die schwer zugängliche Triplettkonzentration c_T enthält. Die Untersuchung der Anregungsverhältnisse liefert jedoch die nötigen Vereinfachungen. An der Stelle y beträgt die spektrale Intensitätsverteilung des Anregungslichts:

$$\left(\frac{d\,i_a}{d\lambda}\right)_y = \left(\frac{d\,i_a^0}{d\lambda}\right) \cdot 10^{-\varepsilon_s \cdot c_0 \cdot y} \tag{33}$$

Dabei wird angenommen, dass $c_T < c_0$ ist. Für den Ort (y + dy) ergibt sich die reduzierte Intensitätsverteilung

$$\left(\frac{d\,i_a}{d\lambda}\right)_{y+dy} = \left(\frac{d\,i_a^0}{d\lambda}\right) \cdot 10^{-\varepsilon_s \cdot c_0 \cdot (y + dy)} \tag{34}$$

Die Differenz dieser beiden Grössen ist gleich der in der Schicht von y bis (y + dy) absorbierten Intensitätsverteilung des Anregungslichts

$$\Delta\left(\frac{d\,i_a}{d\lambda}\right) = \left(\frac{d\,i_a^0}{d\lambda}\right) \cdot 10^{-\varepsilon_s \cdot c_0 \cdot y} \cdot \left[1 - 10^{-\varepsilon_s \cdot c_0 \cdot dy}\right] \tag{35}$$

da $\varepsilon_S \cdot c_0 \cdot dy \ll 1$ ist, kann der letzte Faktor entwickelt werden. Vernachlässigung der quadratischen und höheren Glieder ergibt:

$$\Delta\left(\frac{d\,i_a}{d\lambda}\right) = \left(\frac{d\,i_a^0}{d\lambda}\right) \cdot 10^{-\varepsilon_S \cdot c_0 \cdot y} \cdot \ln 10 \cdot \varepsilon_S \cdot c_0 \cdot dy \qquad (36)$$

Durch Integration über λ erhält man die total absorbierte Lichtintensität Δi_a

$$\Delta i_a = c_0 \cdot \ln 10 \cdot \int_\lambda \left(\frac{d\,i_a^0}{d\lambda}\right) \cdot 10^{-\varepsilon_S \cdot c \cdot y} \cdot \varepsilon_S \; dy d\lambda \qquad (37)$$

In einem infinitesimalen Würfel der Kantenlänge dxdydz wird somit ein Lichtfluss dA der Grösse

$$dA = \Delta i_a \cdot dxdz \qquad (38)$$

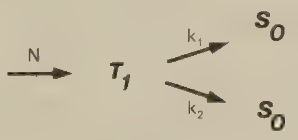
absorbiert.

Die Bildungsrate dN der in diesem Volumenelement entstehenden Triplettmoleküle kann mit Hilfe der Triplettquantenausbeute ϕ_T ausgedrückt werden:

$$d\,N = \Phi_T \cdot d\,A \qquad (39)$$

Der Zusammenhang mit den Messgrössen wird über die Gleichungen (37) und (38) hergestellt.

Die weiteren Berechnungen erfordern Annahmen über die Zerfallskinetik der Triplettmoleküle. Wir setzen im folgenden voraus, dass sämtliche Desaktivierungsprozesse des Zustandes T_1 monomolekular verlaufen. Dann gilt folgendes kinetisches Schema:



Bildungs- und Zerfallskinetik der Triplettmoleküle

N = Bildungsrate der Moleküle im Zustand T_1
k_1 = Phosphoreszenzdesaktivierungskonstante
k_2 = Desaktivierungskonstante des strahlungslosen Ueberganges von T_1 in den Grundzustand

Die gesamte Triplettdesaktivierungskonstante entspricht der Summe der Einzelprozesse:

$$k = k_1 + k_2 \tag{40}$$

Im Gegensatz zu k ist die Bildungsrate N eine Funktion der Zeit (da das Anregungslicht periodisch mit der Frequenz f unterbrochen wird). Die kinetische Gleichung

$$\frac{d\,c_T}{dt} = -\,k \cdot c_T + N_{(t)} \tag{41}$$

stellt eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung dar. Sie kann mit der Methode von Bernoulli behandelt werden und hat die allgemeine Lösung

$$c_T = e^{-k \cdot t} \int N_{(t)}\, e^{k \cdot t}\, dt + C\, e^{-k \cdot t} \tag{42}$$

Die Integrationskonstante C wird durch die Randbedingungen gegeben. N ist keine stetig integrierbare Funktion. Wird das Anregungslicht zur Zeit t = 0 eingeschaltet, so ist N während der ersten Halbperiode ($0 \leqslant t \leqslant \frac{1}{2f}$) konstant $\neq 0$, während in der zweiten Halbperiode ($\frac{1}{2f} \leqslant t \leqslant \frac{1}{f}$) N = 0 gilt.

Die Lösungen für die beiden Halbperioden sind verschieden:

$$0 \leqslant t \leqslant \frac{1}{2f}: \quad c_T = \frac{N}{k} + C\, e^{-k \cdot t} \tag{43}$$

$$\frac{1}{2f} \leqslant t \leqslant \frac{1}{f}: \quad c_T' = C'\, e^{-k\left(t - \frac{1}{2f}\right)} = \left(\frac{N}{k} + C\, e^{-\frac{k}{2f}}\right) e^{-k\left(t - \frac{1}{2f}\right)} \tag{44}$$

Dabei wurde ausgenützt, dass zur Zeit $t = \frac{1}{2f}$

$$c_{T\,(t=\frac{1}{2f})} = c'_{T\,(t=\frac{1}{2f})} \tag{45}$$

gilt. Die Konstante C folgt aus der weiteren Bedingung

$$c_{T\,(t=0)} = c'_{T\,(t=\frac{1}{f})} \tag{46}$$

Sie beträgt

$$C = -\left(\frac{N}{k}\right)\left(\frac{1}{1 + e^{-\frac{k}{2f}}}\right) \qquad (47)$$

Wie man sich durch Auflösen der kinetischen Gleichung leicht überzeugen kann, entspricht der Ausdruck $\frac{N}{k}$ gerade der stationären Triplettkonzentration c_T^* bei kontinuierlicher Anregung

$$c_T^* = \frac{N}{k} \qquad (48)$$

Die zeitliche Abhängigkeit der Triplettkonzentration kann in der Form

$$c_{T(t)} = c_T^* \cdot \beta_{(t)} \qquad (49)$$

ausgedrückt werden. Man erhält die Zeitfunktion $\beta_{(t)}$ durch Einsetzen von (47) in die Gleichungen (43) und (44). Es gilt für

$0 \leq t \leq \frac{1}{2f}$ (und alle weiteren ungeradzahligen Halbperioden):

$$\beta_{1(t)} = 1 - \frac{e^{-kt}}{1 + e^{-\frac{k}{2f}}} \qquad (50)$$

für

$\frac{1}{2f} \leq t \leq \frac{1}{f}$ (und alle weiteren geradzahligen Halbperioden)

$$\beta_{2(t)} = \frac{e^{-k(t-\frac{1}{2f})}}{1 + e^{-\frac{k}{2f}}} \qquad (51)$$

Die Triplettkonzentration c_T ist also eine periodische Funktion der Zeit; sie kann durch die Konzentration c_T^* im stationären Zustand sowie die Zeitfunktionen β_1 und β_2 ausgedrückt werden. Aus den Gleichungen (38), (39) und (48) folgt für die im Volumenelement dxdydz erzeugte stationäre Triplettkonzentration c_T^*:

$$c_T^* = c_0 \cdot \frac{\Phi_T}{k} \cdot \frac{10^3 \cdot (\ln 10)}{L} \cdot \int_\lambda \left(\frac{d\, i_a^0}{d\lambda} \right) \cdot 10^{-\varepsilon_s c y} \varepsilon_s \, dx dy dz d\lambda \qquad (52)$$

Der Faktor $10^3/L$ (L = Loschmidt-Zahl) dient zur Umrechnung der Triplettkonzentration von der Einheit [Moleküle/cm^3] in [M/ℓ]. Durch Einsetzen in Gleichung (31) erhält man unter Berücksichtigung von (49)

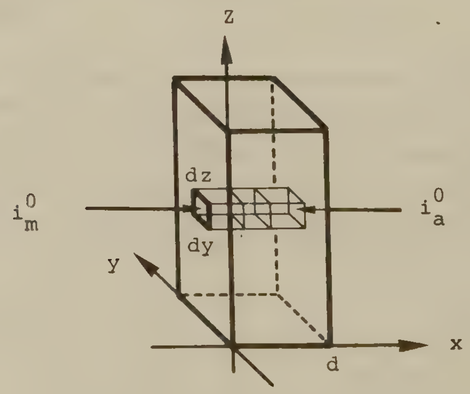
$$\frac{\Delta S}{S'} = \beta_{(t)} (\varepsilon_s - \varepsilon_T) \cdot c_0 \frac{\Phi_T}{k} \cdot \frac{10^3 (\ln 10)^2}{L} \frac{\int_{y,z} i_m' \int_\lambda \int_{x=0}^{d} \left(\frac{d\, i_a^0}{d\lambda} \right) \cdot \varepsilon_s \cdot 10^{-\varepsilon_s c y} \, dx dy dz d\lambda}{\int_{y,z} i_m' \, dy dz} \qquad (53)$$

Dies ist die endgültige Form für die relative Aenderung des Detektorsignals.

3.2 Messeffekt bei 'in line' Anregung

Im manchen Fällen ist es vorteilhaft, das Anregungslicht in der Richtung des Messlichts einzustrahlen [41, 53]. Für die Berechnung der Effekte gelten die gleichen Ueberlegungen wie in 3.1. Es ist lediglich zu berücksichtigen, dass die Intensität des Anregungslichts eine andere Ortsabhängigkeit aufweist (Abb. 14).

Abb. 14
Anregungs- und Messlicht bei 'in line' Betrieb



In Analogie zu Gleichung (53) erhält man für die relative Aenderung des Detektorsignals

$$\frac{\Delta S}{S'} = \beta_{(t)} (\varepsilon_s - \varepsilon_T) \cdot c_0 \cdot \frac{\Phi_T}{k} \cdot \frac{10^3 (\ell n\ 10)^2}{L} \cdot \frac{\int\limits_{y,z} i'_m \int\limits_{\lambda} \int\limits_{x=0}^{d} \left(\frac{di_a^0}{d\lambda} \right) \varepsilon_s \cdot 10^{\varepsilon_s c (d-x)} \, dx dy dz d\lambda}{\int\limits_{y,z} i'_m \, dy dz} \qquad (54)$$

3.3 Umformung der Detektorsignale im PSD

Die Verarbeitung der Detektorsignale erfolgt im phasenempfindlichen Gleichrichter (PSD). Dieser wird mit der Unterbrecherfrequenz ν gesteuert. Seine Wirkungsweise lässt sich wie folgt beschreiben: Während der ersten Halbperiode (d.h. für Zeiten $t_0 \leq t \leq t_0 + \frac{1}{2\nu}$) integriert er das Detektorsignal auf und speichert den erhaltenen Wert. Das gleiche geschieht in der zweiten Halbperiode ($t_0 + \frac{1}{2\nu} \leq t \leq t_0 + \frac{1}{\nu}$). Am Ende einer Integrationsperiode wird die Differenz der beiden gespeicherten Werte gebildet und eine dazu proportionale Spannung an den Ausgang abgegeben.

Diese Ausgangsspannung kann in der Form

$$V = m \left[\int\limits_{t_0}^{t_0 + \frac{1}{2\nu}} S \, dt - \int\limits_{t_0 + \frac{1}{2\nu}}^{t_0 + \frac{1}{\nu}} S \, dt \right] \qquad (55)$$

geschrieben werden. m ist ein Proportionalitätsfaktor, der u.a. die Verstärkung des Detektorsignals S durch die Messelektronik berücksichtigt. In der zweiten Halbperiode ist S gleich null. Das zweite Glied fällt deshalb weg.

Mit der abgekürzten Schreibweise für (53):

$$\frac{\Delta S}{S'} = \beta_{(t)} \cdot Q \qquad (56)$$

und der Beziehung

$$S = S' - \Delta S \qquad (57)$$

erhält man

$$V = mS' \int_0^{t_0 + \frac{1}{2\nu}} (1-\beta \cdot Q)dt \qquad (58)$$

Die Integration der Gleichung liefert für die Anregungsphase ($\beta_{(t)} = \beta_1$):

$$V_1 = mS' \left[\left(\frac{1-Q}{2\nu}\right) - Q\left(\frac{1}{k}\right)\left(\frac{1}{1+e^{-k/2f}}\right) (e^{-k/2\nu} - 1) e^{-kt_0} \right] \qquad (59)$$

und für die Dunkelphase ($\beta_{(t)} = \beta_2$):

$$V_2 = mS' \left[\left(\frac{1}{2\nu}\right) + Q\left(\frac{1}{k}\right)\left(\frac{1}{1+e^{-k/2f}}\right) (e^{-k/2\nu} - 1) e^{-k(t_0 - \frac{1}{2f})} \right] \qquad (60)$$

Die Gleichungen (59) und (60) stellen Stufenfunktionen dar, die für alle zulässigen Werte von t_0 ($t_0 = 0, \frac{1}{\nu}, \frac{2}{\nu}, \ldots \frac{n}{\nu}$) einen definierten Wert haben. Wenn die Frequenz ν gegenüber der Triplettzerfallskonstanten k gross ist ($\nu \gg k$), kann t_0 durch die kontinuierliche Zeitvariable t ersetzt werden. Die Funktionen gehen dann in die Ausdrücke

$$\frac{\Delta V_1}{V'} = - Q \left[1 - \left(\frac{1}{1+e^{-k/2f}}\right) e^{-kt} \right] = -Q \cdot \beta_1 \qquad (61)$$

für die Anregungsphase, und:

$$\frac{\Delta V_2}{V'} = - Q \left(\frac{1}{1+e^{-k/2f}}\right) e^{-k(t_0 - \frac{1}{2f})} = - Q \cdot \beta_2 \qquad (62)$$

für die Dunkelphase über. Bei der Berechnung wurden die Abkürzungen

$$\Delta V_1 = V_1 - V', \quad \Delta V_2 = V_2 - V' \qquad (63)$$

und

$$V' = \frac{mS'}{2\nu} \tag{64}$$

benutzt.

Dieses Ergebnis bedeutet, dass das Ausgangssignal des PSDs bei genügend hoher Unterbrecherfrequenz ν das gleiche zeitliche Verhalten zeigt wie die Triplettkonzentration. Aus den Gleichungen (53) und (56) folgt zusammen mit (61) und (62):

$$\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\beta} \sim (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \tag{65}$$

Bei Substanzen, die im Messbereich keine Singulettabsorption zeigen, kann (65) weiter vereinfacht werden:

$$\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\beta} \sim \varepsilon_T \tag{66}$$

Nach dieser Beziehung werden die direkt auf dem Schreiber dargestellten Signale ausgewertet.

3.4 Der Integrator

Als nächstes ist die Wirkung des Integrators zu untersuchen. Dieses Gerät arbeitet ganz ähnlich wie der phasenempfindliche Detektor. Die Ausgangsspannung U beträgt nach einer Integrationsperiode

$$U = n \left[\int_0^{\frac{1}{2f}} V_1 \, dt - \int_{\frac{1}{2f}}^{\frac{1}{f}} V_2 \, dt \right] \tag{67}$$

(n = Proportionalitätsfaktor).

Als Steuersignal dient die langsame Anregungslichtfrequenz f.

Gleichung (67) wird analog zu (55) behandelt. Im Unterschied zu früher verschwindet aber der Integrand während der zweiten Halbperiode nicht. Die relative Aenderung $\Delta U/U$ des Integratorsignals

ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta U}{U} \sim Q \left[\int_0^{\frac{1}{2f}} \beta_1 \, dt - \int_{\frac{1}{2f}}^{\frac{1}{f}} \beta_2 \, dt \right] = Q \left[\frac{1}{2f} + \frac{2}{k} \left(\frac{1}{1+e^{-k/_{2f}}} \right) (e^{-k/_{ef}} - 1) \right] \tag{68}$$

$$\frac{\Delta U}{U} \sim \left[1 + \frac{4f}{k} \left(\frac{e^{-k/_{ef}} - 1}{e^{-k/_{ef}} + 1} \right) \right] Q = \gamma \cdot Q \tag{69}$$

und folglich:

$$\frac{\Delta U}{U} \sim (\varepsilon_S - \varepsilon_T) \tag{70}$$

bzw.

$$\frac{\Delta U}{U} \sim \varepsilon_T \tag{71}$$

im Wellenlängenbereich ausserhalb der Singulettabsorption.

Wenn sich die Integration über mehrere Perioden erstreckt, muss die am Integrator abgelesene Spannung vor der Auswertung durch die Zahl der Perioden dividiert werden.

Abb. 15 zeigt den Verlauf der Grösse γ in Abhängigkeit von der Frequenz f.

Mit Hilfe der Gleichungen (53), (56), (61) und (62) kann die Triplett-Absorption absolut bestimmt werden. Voraussetzung ist allerdings, dass folgende Grössen bekannt sind:

- die Triplettlebensdauer τ_T $\qquad \tau_T = \frac{1}{k}$ (72)
- die Triplettquantenausbeute Φ_T
- die Intensitätsverteilung des Messlichts in der Probe
- die spektrale Verteilung des Anregungslichts.

Die experimentelle Bestimmung dieser Grössen erfordert einen grossen Aufwand und schliesst viele Fehlerquellen ein. Es ist

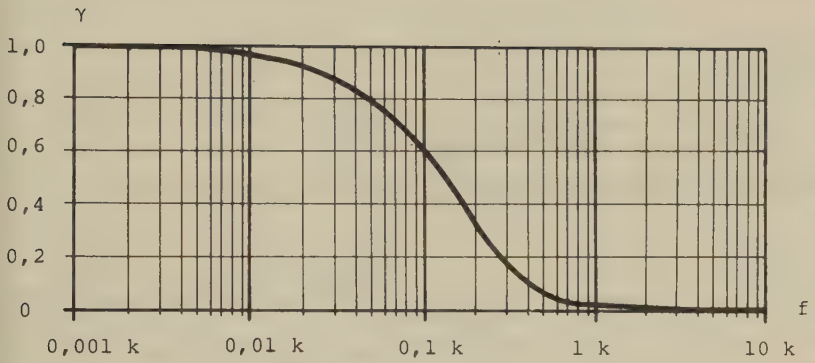


Abb. 15 Verlauf von γ in Abhängigkeit von der Frequenz f (in Einheiten der Triplettzerfallskonstanten k).

einfacher, die T-T Spektren in relativen Einheiten zu messen und nachträglich an einem Peak mit bekanntem Absorptionskoeffizienten zu eichen. Bei einem solchen Vorgehen müssen systematische Fehler in Kauf genommen werden. Sie sind aber kaum grösser als die Fehler bei einer Absolutbestimmung. Schwer wiegen sie ohnehin nicht, denn das Hauptinteresse gilt ja der Lage der Triplettbanden und nicht deren genauen Intensitäten.

4. MESSUNGEN

4.1 Substanzen

4.1.1 Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die benötigten Substanzen wurden in möglichst reiner Form beschafft:

Naphthalin	$C_{10}H_8$	Princeton Organics, Princeton N.J.(USA) PAR GRADE
	$C_{10}D_8$	Carl Roth oHG, Karlsruhe (BRD) > 99%
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	Fluka AG, Buchs (CH) puriss. 99%. Dreimal umkristallisiert aus Aethanol
	$C_{14}D_{10}$	Carl Roth oHG, Karlsruhe (BRD) > 99%
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	Princeton Organics, Princeton N.J.(USA) PAR GRADE
	$C_{14}D_{10}$	MSD Isotopic Products (Merck, Sharp & Dohme of Canada Ltd.), Montreal > 99%
Naphthacen	$C_{18}H_{12}$	Aldrich Chemical Company, Milwaukee (USA). Dreimal umkristallisiert aus Aethanol
Benz[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$	Fluka AG, Buchs (CH) Bei 60° C im Hochvakuum sublimiert. Zweimal umkristallisiert aus Aethanol
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	Princeton Organics, Princeton N.J.(USA) PAR GRADE
Pyren	$C_{16}H_{10}$	Princeton Organics, Princeton N.J.(USA) PAR GRADE
	$C_{16}D_{10}$	MSD Isotopic Products (Merck, Sharp & Dohme of Canada Ltd.), Montreal
Acridin-hydrochlorid	$C_{13}H_9N \cdot HCl$	Schuchardt GmbH, München (BRD) z. Analyse

3,6-Diamino-acridinsulfat $(C_{13}H_{11}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$
Fluka AG, Buchs (CH)
purum. Dreimal umkristallisiert aus Aethanol

3,6-Tetramethyl-diaminoacridinchlorid $C_{17}H_{19}N_3 \cdot HCl$
Fluka AG, Buchs (CH)
purum. Dreimal umkristallisiert aus Aethanol

In den meisten Fällen erwies sich eine weitere Reinigung als zwecklos, da die am stärksten störenden Verunreinigungen durch andere aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Anthracen in Phenanthren) nur mit speziellen Methoden zu entfernen sind. Die UV-Spektren der Proben zeigten keinerlei Spuren von Verunreinigungen. Einige Substanzen waren in perdeuterierter Form verfügbar *. Sie wurden den nicht deuterierten Stammverbindungen vorgezogen, weil sie aufgrund ihrer längeren Triplettlebensdauer grössere Effekte zeigten.Die Deuterierung wirkt sich nur wenig auf die Lage der Triplettbanden aus [54]. Deshalb dürfen die Resultate unbedenklich auf die wasserstoffsubstituierten Verbindungen übertragen werden.

4.1.2 Lösungsmittel

Das Auffinden von geeigneten Lösungsmitteln bereitete etliche Mühe. Alle organischen Verbindungen haben im Wellenlängengebiet 1000-2000 nm steile Absorptionskanten (Absorptionen durch Oberschwingungen), die den Messbereich einschränken. Es kamen also nur Lösungsmittel in Frage, die bei tiefen Temperaturen ein gutes Glas bildeten und gleichzeitig ein möglichst breites 'Fenster' im Nahen IR aufwiesen. Auch durfte die Löslichkeit für aromatische Kohlenwasserstoffe nicht allzu klein sein. Brauchbar sind folgende Verbindungen: Aethanol, Aethylenglycol/Aethanol-Gemisch 1:1, EPA und Polystyrol. Die Abb. 16 bis 18 enthalten die Trans-

* Diese Verbindungen stellte mir Prof.U.Wild (ETH Zürich) freundlicherweise für die Messungen zur Verfügung.

missions-Spektren dieser Stoffe und einiger Vergleichssubstanzen.

Das 1:1 Gemisch von Aethanol und Aethylenglycol erstarrt bei tiefen Temperaturen zu einem schönen Glas, das im Gegensatz zu reinem Aethanol bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) noch nicht springt. Es bildet für den Messbereich bis 1450 nm ein nahezu ideales Lösungsmittel. Für die Mischung wurde spektralreines Aethanol (96%, UVASOL Merck) und Aethylenglycol (Schuchardt, München) verwendet.

EPA (Diäthyläther, iso-Pentan, Aethanol 5:5:2) ist in der Handhabung schwieriger, aber bis 1700 nm verwendbar. Die Löslichkeit der meisten Aromaten ist allerdings sehr gering.

Dieser Nachteil besteht bei Polystyrol nicht. Man gewinnt die Proben auf einfache Weise, indem man die aromatischen Verbindungen in frisch destilliertem, monomerem Styrol auflöst und anschliessend thermisch polymerisiert. Der im handelsüblichen Styrol (Fluka AG, Buchs) enthaltene Stabilisator p-tert.-Butylbrenzkatechin ist durch Ausschütteln mit Natronlauge leicht zu entfernen. Die Polymerisation erfolgt beim Erwärmen auf ca. 80°C spontan. Nach etwa 8 Tagen ist der Prozess abgeschlossen. Die Proben können dann aus der Polymerisationsform (Küvette, Ampulle etc.) herausgelöst und mechanisch bearbeitet werden. Es empfiehlt sich, die monomere Ausgangssubstanz vor der Verarbeitung am Wasserstrahlvakuum zu entgasen. Dadurch wird die Bildung von Luftblasen verhindert.

Das beschriebene Verfahren eignet sich nur für thermisch stabile Substanzen, die mit den bei der Polymerisation entstehenden Radikalen keine Reaktionen eingehen. Anscheinend erfüllen Aromaten diese Bedingungen recht gut [55]. Eine gewisse Vorsicht ist jedoch am Platz.

Toluol und Triacetin (Fluka AG) bilden keine Gläser und können nur bei höheren Temperaturen verwendet werden.

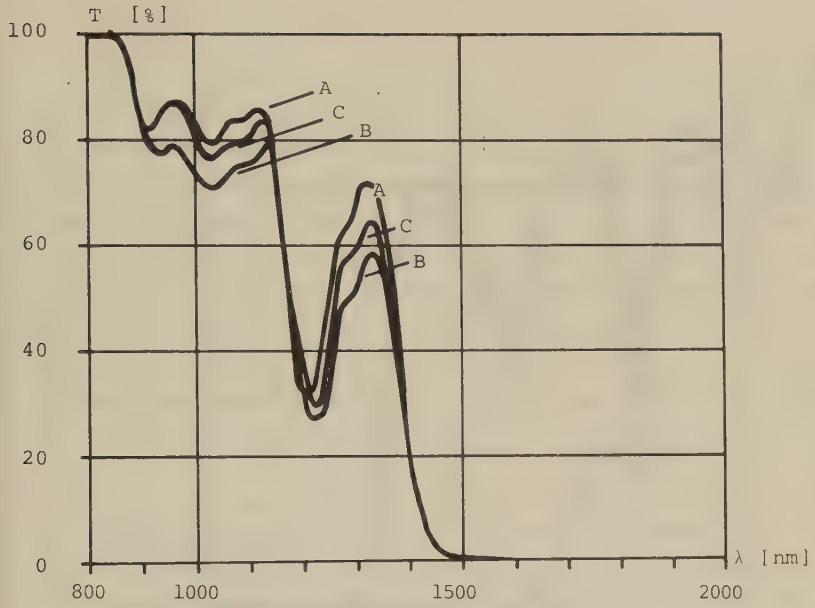


Abb. 16 IR-Transmission von Aethanol (A), Aethylenglycol (B) und Aethanol/Aethylenglycol-Gemisch 1:1 (C). Schichtdicke 1 cm.

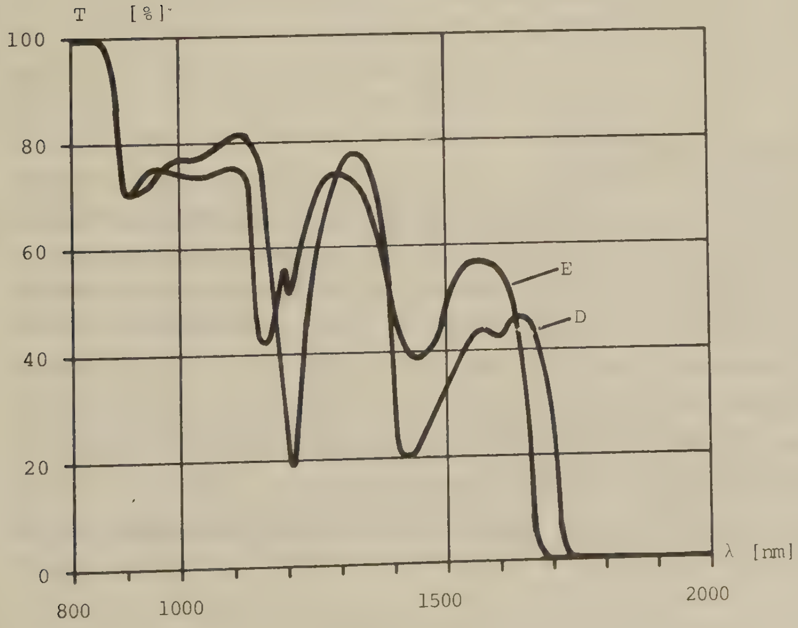


Abb. 17 IR-Transmission von EPA (D) und Polystyrol (E).

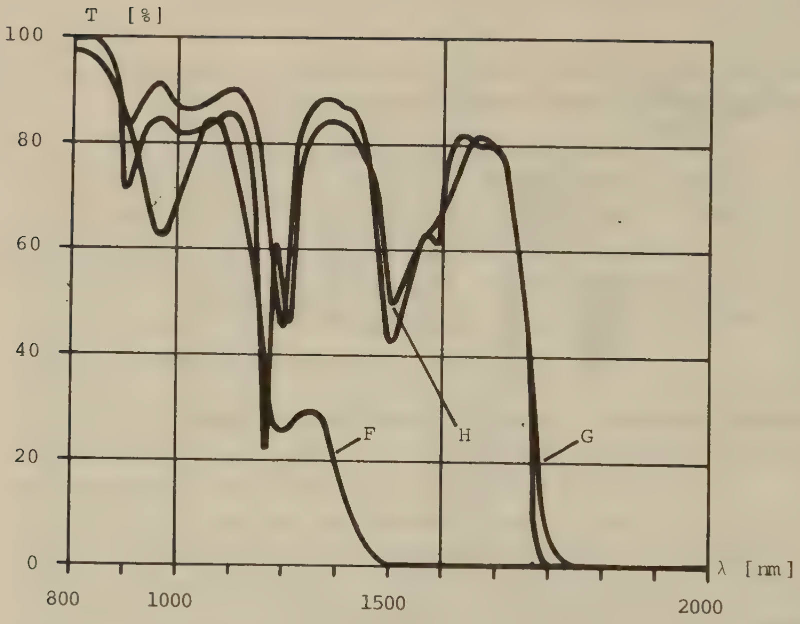


Abb. 18 IR-Transmission von Wasser (F), Triacetin (G) und Toluol (H). Schichtdicke 1 cm. Diese Verbindungen bilden keine Gläser.

4.2 Probenvorbereitung

Die Probensubstanzen wurden eingewogen und zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs während 10 Minuten mit Helium gesättigt. Die Bestimmung der genauen Konzentration erfolgte anschliessend UV-spektroskopisch. Darauf wurden die Lösungen unter Stickstoff in die Küvetten pipettiert und langsam abgekühlt. Die Triplettlebensdauern der so behandelten Proben entsprechen den Literaturwerten. Ein vollständiges Entgasen am Hochvakuum ist bei tiefen Arbeitstemperaturen unnötig.

Die Reinheit der Proben wurde vor und nach den Messungen anhand

der UV-Spektren und (teilweise) der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren überprüft. Praktisch alle untersuchten Substanzen bilden bei längerer Bestrahlung Photoprodukte. Die Liste der Verbindungen umfasst neben Anthracen, Naphthacen und Pentacen [56,57] auch Benz[a]anthracen, Chrysen und Pyren [38]. Zwar sind die photochemischen Quantenausbeuten im allgemeinen gering - sie betragen nach eigenen Messungen z.B. bei Anthracen 0,015 und bei Benz[a]anthracen 0,032 -, Verfälschungen der Messresultate treten aber bei der hohen Empfindlichkeit der Apparatur schon früh auf. Die Proben wurden deshalb jeweils nach 30 Minuten Bestrahlungszeit ausgewechselt.

Die Konzentration der Proben wurde so klein wie möglich gewählt, um die Bildung von Excimeren auszuschliessen. Auch in dieser Beziehung sind die meisten Aromaten aktiv [58].

4.3 T-T Absorptionsspektren

Um die Funktionstüchtigkeit der Apparatur zu überprüfen wurde die Verbindungsreihe Acridin; 3,6-Diamino-acridin; 3,6-Tetramethyl-diaminoacridin ausgemessen. Die beiden letztgenannten Substanzen zeigen im Messbereich sehr starke Triplett-Triplett Absorptionen. Sie gestatten die Untersuchung vieler messtechnischer Probleme (Empfindlichkeit und spektrale Auflösung der Apparatur, Elimination von Fremd- und Streulicht, Reproduzierbarkeit der Messungen, Ausschaltung der Phosphoreszenz etc.). Im Gegensatz zu den Aromaten (wo nur Punkt für Punkt Messungen möglich sind) können die Triplettspektren kontinuierlich aufgezeichnet und nach der direkten Methode von Alfimov und Mitarbeitern [59] ausgewertet werden.

Eine wichtige Frage betrifft die Identifikation der Banden. Neben den Tripletts können auch andere kurzlebige Teilchen (Ionen, Radikale etc.) sowie Verunreinigungen schwache Absorptionen verursachen. Daher muss bei jeder Bande abgeklärt werden, ob sie zum Triplettsystem der Probensubstanz gehören kann oder nicht. Als

Kriterium eignen sich die Abklingdauern der Absorptionen. Sie müssen innerhalb der Messfehler mit den Phosphoreszenzlebensdauern übereinstimmen. Glücklicherweise sind Fremdabsorptionen - bedingt durch die kleinen Anregungsintensitäten - relativ selten, sodass sich an den Spektren keine wesentlichen Korrekturen ergeben.

4.3.1 Acridinkation

$C_{13}H_9N \cdot HCl$ MG 215.68

Literaturspektren: [60-63]

Erwartungsgemäss waren im Messbereich keine Triplettabsorptionen zu beobachten. Das Molekül besitzt bei 22730 cm^{-1} (440 nm) ein starkes Maximum (ε_T = 25000 $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$), das nach dem Entfernen der beiden Messlichtfilter F_1 und F_2 in der zweiten Ordnung bei 880 nm erscheint. Dies ermöglicht die Kontrolle der Filterwirkung (Unterdrückung von Streulicht zweiter Ordnung).

4.3.2 3,6-Diaminoacridinkation (Proflavin)

$(C_{13}H_{11}N_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ MG 534.60

Literaturspektrum: [29]

Zanker und Miethke haben schon 1957 in einer klassischen Arbeit zwei langwellige Triplett-Elektronenübergänge nachgewiesen [29]. Die Lagen der 0-0 Banden wurden mit 9100 cm^{-1} (1099 nm) und 14900 cm^{-1} (671 nm) angegeben. Vibrationsstrukturen fanden sich bei 10100 cm^{-1}, 10650 cm^{-1} und 12200 cm^{-1}.

Das neu gemessene Spektrum (Abb.19) entspricht weitgehend demjenigen von Zanker und Miethke. Die längstwellige Bande erscheint etwas verschoben bei 8950 cm^{-1} (1117 nm), ebenso das dritte und das vierte Maximum (10560 cm^{-1} bzw. 12300 cm^{-1}). Die Verschiebungen sind unbedeutend und dürften auf Lösungsmitteleinflüsse zurückzuführen sein.

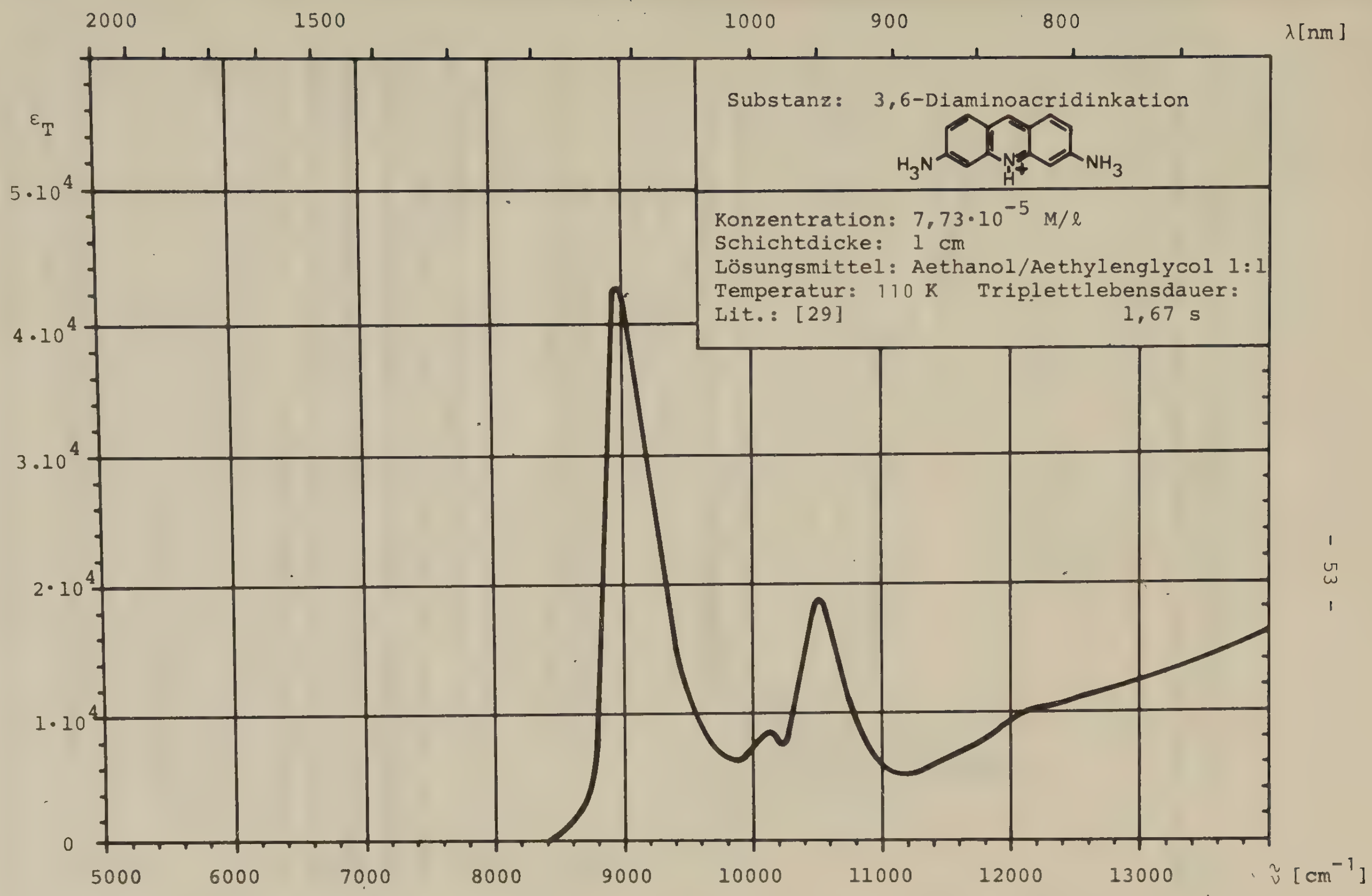


Abb. 19 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum des 3,6-Diaminoacridinkations

Die T-T Absorptionseffekte erreichen eine beachtliche Grösse. Sie können direkt auf dem Schreiber dargestellt werden (Abb. 20)

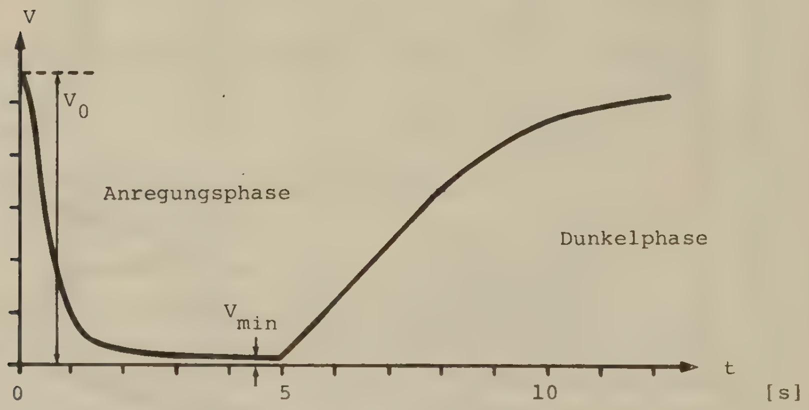


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der Triplettabsorption des 3,6-Diaminoacridinkations. Messwellenzahl 8950 cm^{-1}

Wie man aus Abb. 19 sieht, erfolgt die Bildung der Tripletts mit einer kleineren Zeitkonstante als der Zerfall. Dieser Effekt beruht auf der durch die Anregung erzeugten Entvölkerung des Singulett-Grundzustandes. Alfimov und Mitarbeiter [59] haben gezeigt, dass aus den beiden Zeitkonstanten die Triplettextinktionskoeffizienten absolut bestimmt werden können. Die stationäre Triplettkonzentration c_T^* ist gegeben durch:

$$c_T^* = c_0 \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_d}\right) \qquad (73)$$

c_0 = Grundzustandskonzentration

τ_r = Zeitkonstante der Triplettbildung

τ_d = Zeitkonstante des Triplettzerfalls)

Für die optische Dichte gilt im Triplett-Absorptionsbereich:

$$D_T = \log\left(\frac{V_0}{V_{min}}\right) \tag{74}$$

Daraus folgt für die Triplett-Absorptionskoeffizienten

$$\varepsilon_T = \frac{D_T}{c_T^{*} \cdot d} = \frac{\log\left(\frac{V_0}{V_{min}}\right)}{c_0 \cdot d \left(1 - \frac{\tau_r}{\tau_d}\right)} \tag{75}$$

d ist die Schichtdicke der Probe.

Im vorliegenden Fall ist $\tau_r = 0{,}84$ s $\tau_d = 1{,}67$ s und $c_0 = 7{,}73 \cdot 10^{-5}$ M/ℓ. c_T^{*} ergibt sich zu $3{,}84 \cdot 10^{-5}$ M/ℓ. Die optische Dichte beträgt bei der Messwellenlänge 1,64. Für ε_T erhält man $\varepsilon_T = 42700\ \ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die Vergleichszahl von Zanker und Miethke (65000). Der Unterschied erklärt sich aus der etwas schlechteren spektralen Auflösung der Apparatur (diese Arbeit: 3 nm, Zanker und Miethke: 1,5 nm) und dem veränderten Auswerteverfahren.

4.3.3 3,6-Tetramethyl-diaminoacridinkation (Acridinorange)

$C_{17}H_{19}N_3 \cdot HC\ell$ MG 301,82

Literaturspektren: [29,30,64]

Das Triplettspektrum von Acridinorange ist strukturell demjenigen von 3,6-Diaminoacridin sehr ähnlich, zeigt aber eine ausgeprägte langwellige Verschiebung der Absorptionsbanden (Abb. 21). Die Maxima liegen bei 7850 cm^{-1}, 9000 cm^{-1}, 9400 cm^{-1} und 10990 cm^{-1}. Die Auswertung des zeitlichen Verlaufs der Triplettabsorption (Abb. 22) liefert für das Maximum bei 7850 cm^{-1} einen Absorptionskoeffizienten von 28900 $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$. ($\tau_r = 1.04$ s; $\tau_d = 1.64$ s; $c_0 = 1{,}96 \cdot 10^{-5}$ M/ℓ; $D_T = 0.207$).

Der von Zanker und Miethke angegebene Wert beträgt $\varepsilon_T = 65000\ \ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$.

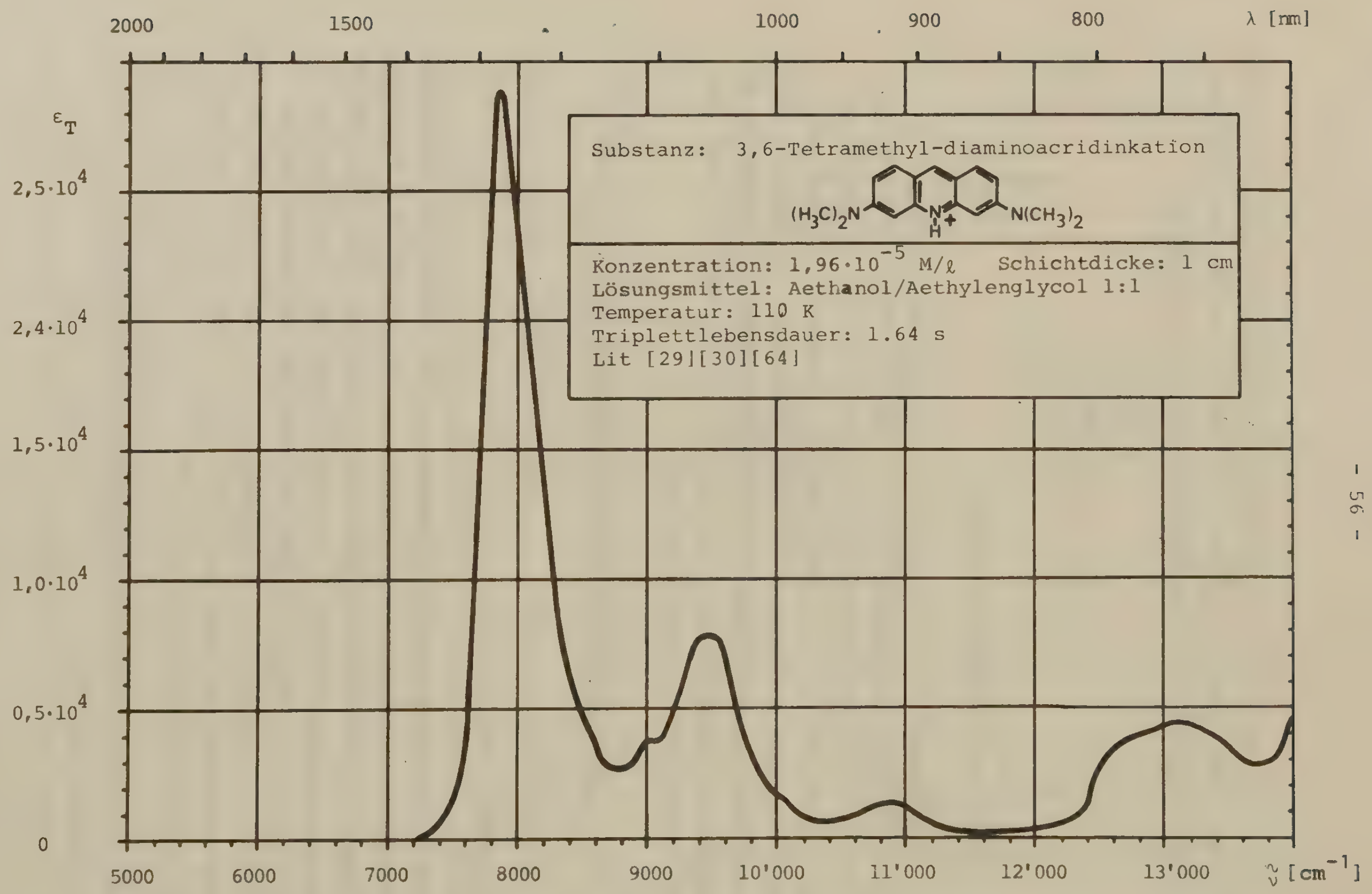


Abb. 21 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum des 3,6-Tetramethyl-diaminoacridinkations

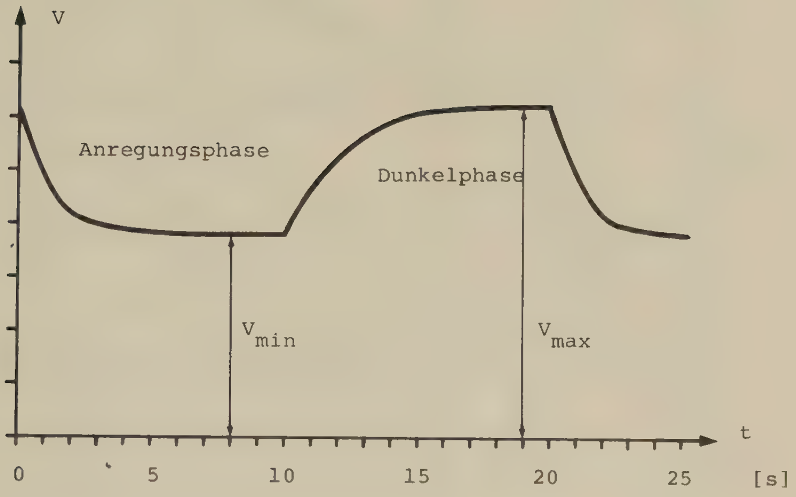


Abb. 22 Zeitlicher Verlauf der Triplettabsorption des 3,6-Tetramethyl-diaminoacridinkations. Messwellenzahl 7850 cm^{-1}.

4.3.4 Naphthalin - h_8 und Naphthalin - d_8

$C_{10}H_8$ MG 128.17

$C_{10}D_8$ MG 136.24

Literaturspektren: [15],[16],[40] (Gasphase).

Das Triplettspektrum von Naphthalin (Abb. 23) zeigt im Messbereich eine einzige Absorptionsbande bei 17350 cm^{-1} (577 nm). Die 0-0 Bande dieses Uebergangs liegt nach Meyer, Astier und Leclercq [16] bei 15900 cm^{-1} (629 nm). Mit ihrem extrem kleinen Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon_T = 8\ \ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$ ist sie nicht zu beobachten, da die Nachweisgrenze bei Naphthalin einem ε_T von ca. 50 $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$ entspricht.

Das T-T Spektrum wurde an den Wert $\varepsilon_T = 132$ bei $\tilde{\nu} = 17350\ cm^{-1}$ angepasst [16].

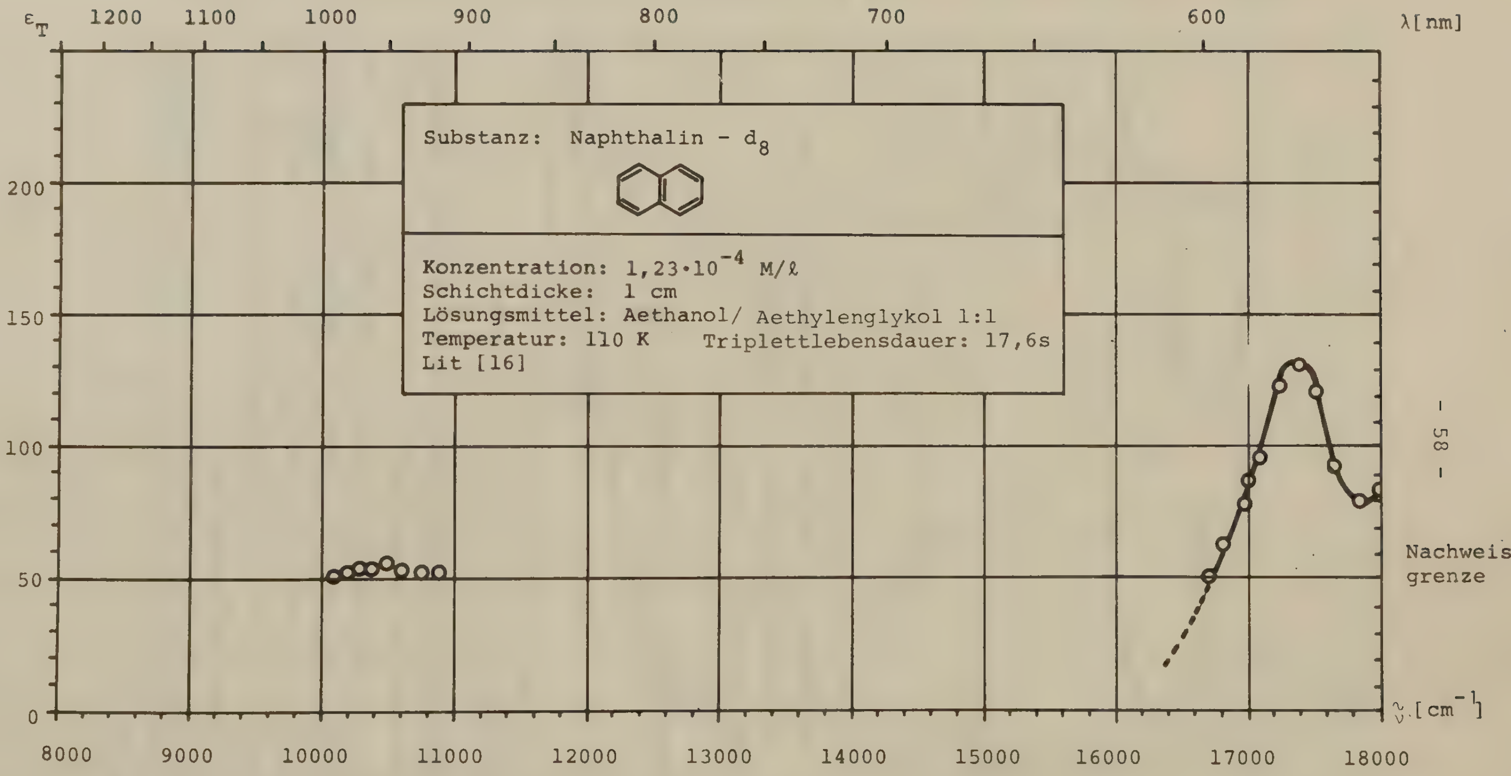


Abb. 23 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Naphthalin - d_8

Absorptionsmessungen von Hanson und Robinson [65] haben ergeben, dass im Naphthalinkristall knapp unterhalb von S_1 ein Triplettzustand existiert. Die Energiedifferenz beträgt ca. 700 cm^{-1}. Wenn diese Zahl auch für Moleküle in Lösung gilt - was allerdings recht unwahrscheinlich ist -, sollte bei einer Wellenzahl von ca. 10200 cm^{-1} eine T-T Absorption zu finden sein. Obwohl Naphthalin zu den am besten untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen gehört, ist bisher noch nie über eine solche Bande berichtet worden. Auch die vorliegenden Messungen liefern keinerlei Hinweise. Im fraglichen Bereich von 10'000 - 11'000 cm^{-1} ist eine minime Absorption zu beobachten, sie weist aber eine zu kleine Lebensdauer auf und muss wohl einer fremden Substanz zugeschrieben werden (Verunreinigung?).

4.3.5 Anthracen - h_{10} und Anthracen - d_{10}

$C_{14}H_{10}$ MG 178.23

$C_{14}D_{10}$ MG 188.31

Literaturspektren: [13],[14],[16],[66]

Anthracen besitzt im Bereich von 700 - 1000 nm einige schwache Triplettabsorptionen, die von Kellogg 1966 erstmals nachgewiesen wurden [13]. Im T-T Spektrum (Abb. 24) sind drei Banden zu erkennen, die anscheinend eine ausgeprägte Feinstruktur aufweisen [16],[66]. Die Lage der Absorptionsmaxima stimmt mit den Literaturwerten recht gut überein. Neue (längerwellige) Banden konnten nicht gefunden werden. Der Uebergang bei 11'1110 cm^{-1} (900 nm) bildet mit grosser Wahrscheinlichkeit das langwellige Ende des Triplettspektrums.

Tabelle 7 fasst die bisher publizierten Messungen zusammen.

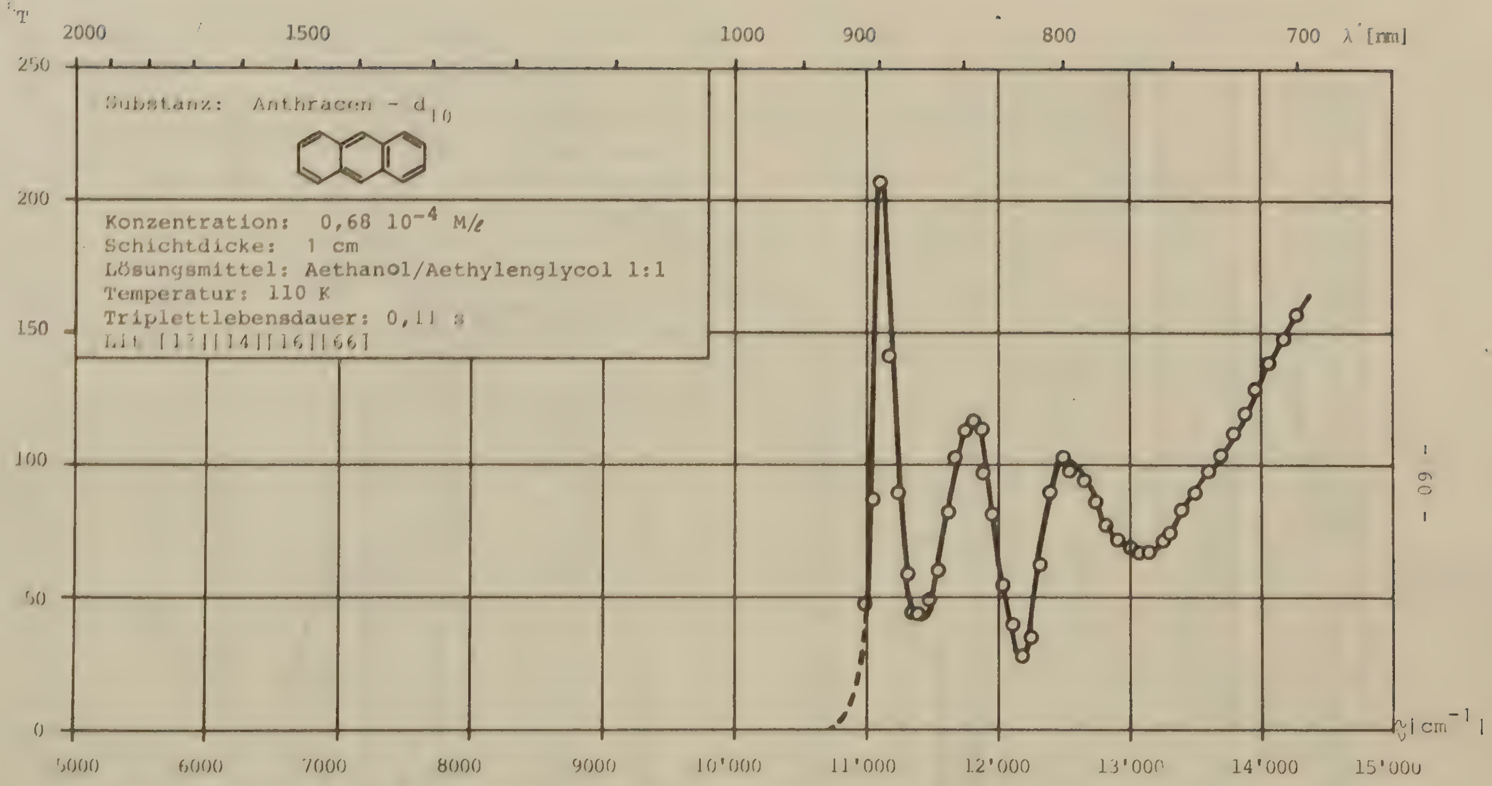


Abb. 24 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Anthracen - d_{10}

diese Arbeit $\tilde{\nu}$	ε_T	Kellogg [13] $\tilde{\nu}$	ε_T	Windsor,Novak [14] $\tilde{\nu}$	ε_T	Meyer u.a. [16,66] $\tilde{\nu}$	ε_T
11110	206*	11170	250	11270	206	11280	273
11800	114	11790	240	11860	186	11870	283
		12380(S)	170	12420(S)	194		
12500	105	12650	220	12670	214	12520	200
						12700	195
						13100	212
		13200	155			13290	133
13700(S)	108			13800	223	13710	155
						13900	190
						14090	153
						14310	175

Tabelle 7 T-T Absorptionsmaxima von Anthracen
(S) Schulter
(Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$)
* angepasst an den Wert von Windsor und Novak [14]

4.3.6 Phenanthren - h_{10} und Phenanthren - d_{10}

$C_{14}H_{10}$ MG 178.23
$C_{14}D_{10}$ MG 188.31
Literaturspektren [14][54][67]

Bei Phenanthren konnten drei Banden bei 7800 cm^{-1} (1280 nm), 9600 cm^{-1} (1040 nm) und 10530 cm^{-1} (950 nm) erstmals beobachtet werden (Abb. 25). Die übrigen Absorptionen entsprechen den Literaturwerten (Tabelle 8).

diese Arbeit $\tilde{\nu}$	ε_T	Windsor,Novak [14] $\tilde{\nu}$	ε_T	Nouchi [54] $\tilde{\nu}$	ε_T	Pavlopoulos [67] $\tilde{\nu}$	ε_T
7800	110						
9600	300						
10530	240	10200	("onset")				
11900	1740	12200	1400	12000	4300	12060	2100
13500	2550	13800	2000	13790	5900	13700	3600
		15300	2000	15400	3700	15400	2600

Tabelle 8 T-T Absorptionsmaxima von Phenanthren
(Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$). Sämtliche Spektren wurden an den Wert $\varepsilon_T = 31000$ bei $\lambda = 20200\ cm^{-1}$ angepasst [70]

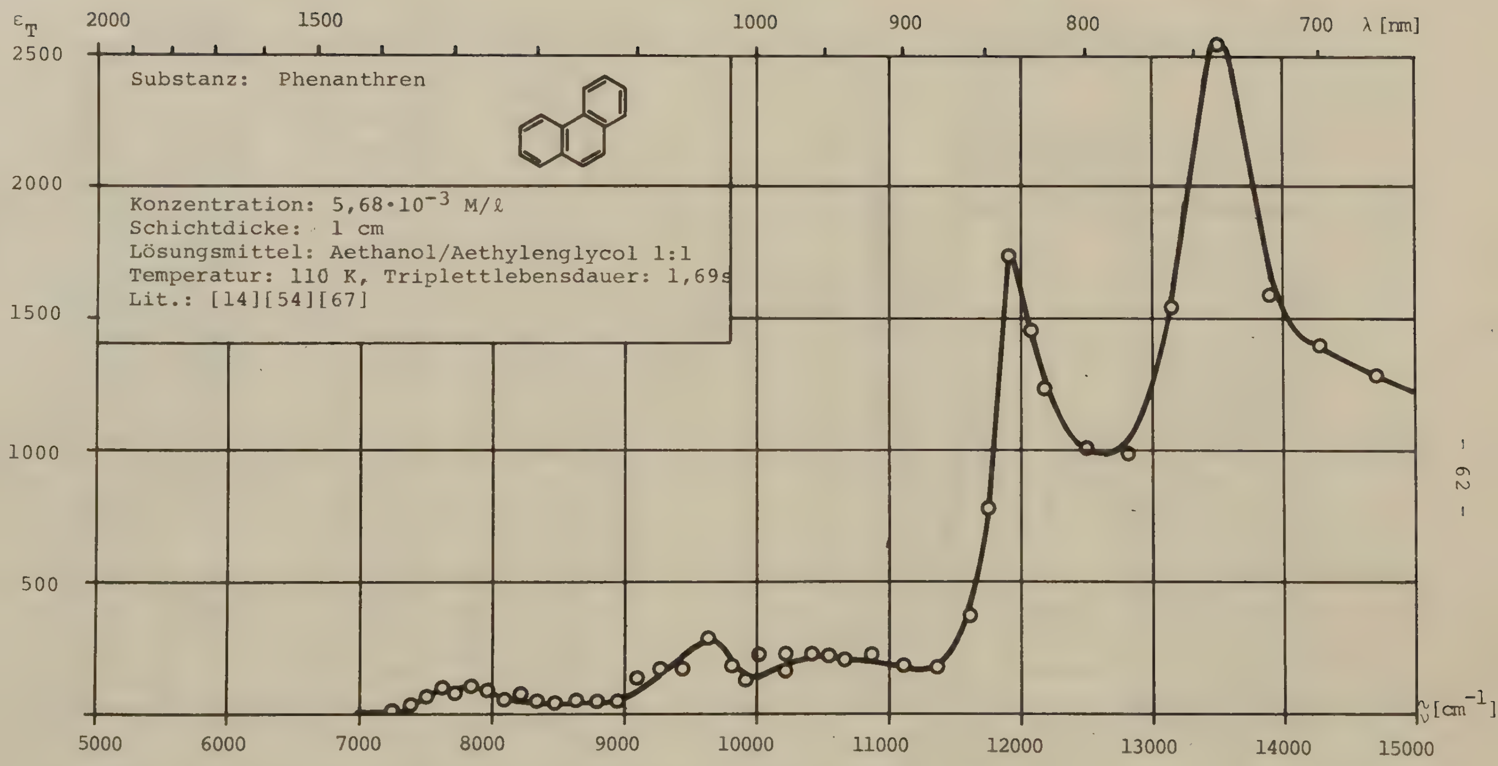


Abb. 25 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Phenanthren

4.3.7 Naphthacen

$C_{18}H_{12}$ MG 228.29

Literaturspektren: [16][18][68]

Der tiefste Triplettzustand von Naphthacen liegt nur 10250 cm^{-1} über dem Grundzustand [69]. Aus diesem Grund ist die Triplettlebensdauer besonders klein (τ_T<0,01 s), was die Messungen beträchtlich erschwert.

Das Triplettspektrum (Abb. 26) ist stark strukturiert und weist im Bereich von 700 - 1100 nm fünf Absorptionsmaxima auf. Neue Banden wurden bei 9350 und 9950 cm^{-1} (1070, 1005 nm) lokalisiert. Möglicherweise sind weitere langwellige Absorptionen vorhanden, deren Absorptionskoeffizienten unter der Nachweisgrenze von ca. 250 $\ell \cdot M^{-1}cm^{-1}$ liegen.

Im kurzwelligen Teil des Spektrums ist die Uebereinstimmung mit den Angaben von Astier, Bokobza und Meyer [18] bzw. Meyer, Astier und Leclercq [16] gut. Die früheren Messungen von Windsor u.a. [68] weichen von diesen Werten teilweise ab (Tabelle 9).

diese Arbeit		Windsor u.a. [68]		Astier, Bokobza, Meyer [18] Meyer, Astier, Leclercq [16]	
$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T
9350	1100				
9950	980				
10450	1000*			10400	1000
11820	800	12200	-	11810	800
13600	270	13500	-	13200	300
		18300	-		

Tabelle 9 T-T Absorptionsmaxima von Naphthacen

(Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1}cm^{-1}$)

* angepasst an den Wert von Astier u.a. [16][18]

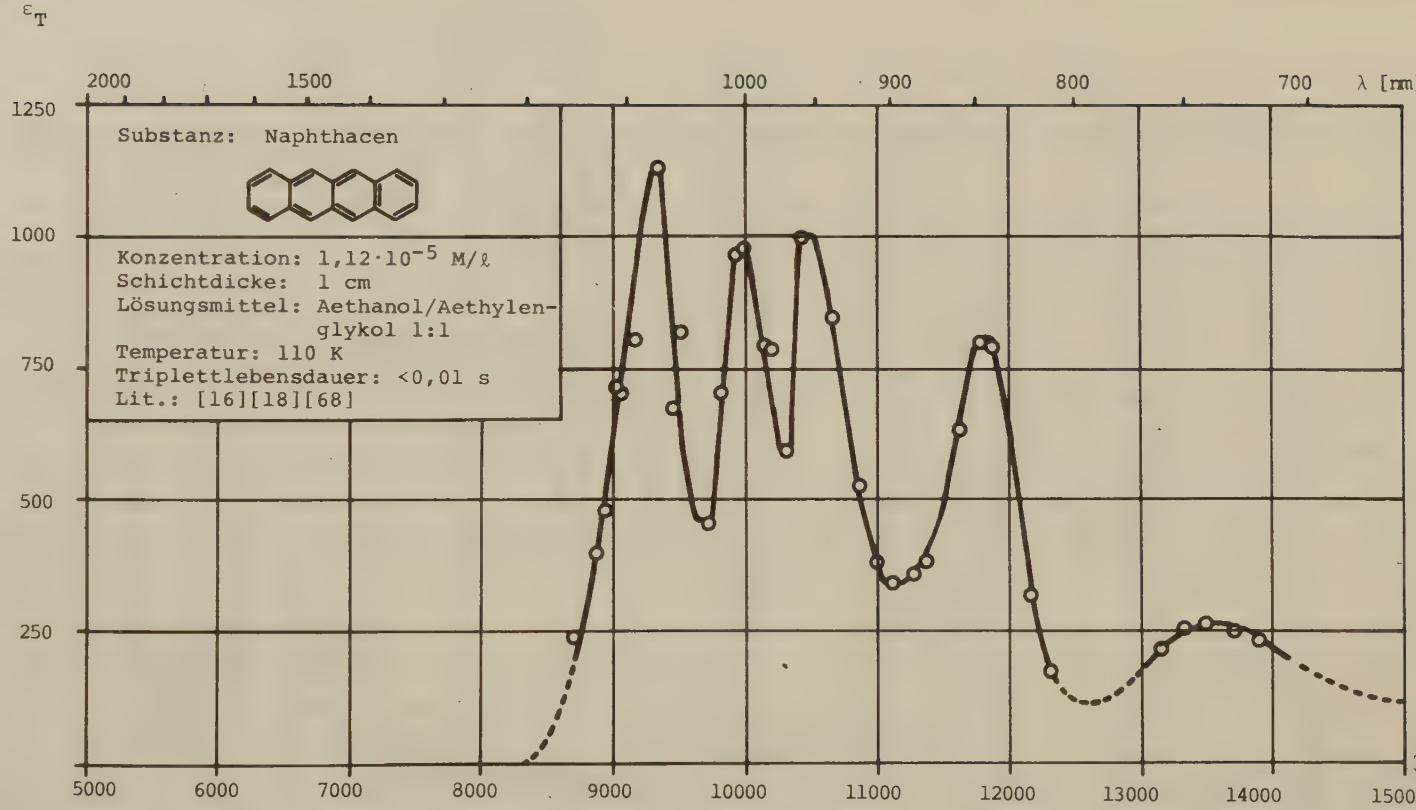


Abb. 26 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Naphthacen

4.3.8 Benz[a]anthracen

$C_{18}H_{12}$ MG 228.29

Literaturspektren: [3]* [15][54][70]

Das T-T Absorptionsspektrum von Benz[a]anthracen weist ausser einer neuen Bande bei 8700 cm^{-1} (1150 nm) keine Besonderheiten auf (Abb. 27). Die schlechte Uebereinstimmung der Literaturdaten (Tabelle 10) erklärt sich vermutlich aus der mangelnden Bandenstruktur. So könnten beispielsweise die Messpunkte um 9100 und 10600 cm^{-1} herum durchaus als Schultern im Spektrum gedeutet werden. Die experimentellen Unsicherheiten sind so gross, dass vorläufig keine eindeutigen Resultate erwartet werden können.

diese Arbeit		Nouchi [54]		Novak, Windsor [15]		Heinzelmann, Labhart [3]*	
$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T
8700	215						
						9500	("onset")
10100	200						
						11000	170
						11800	20
12350	110					12500	340
13700	1150			13900	-	13300	600
		14100	1800	14300	-		
		15500	1300	15340	-	15500	1500

Tabelle 10 T-T Absorptionsmaxima von Benz[a]anthracen (Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$)
Sämtliche Spektren wurden an den Wert ε_T = 26000 bei $\tilde{\nu}$ = 20800 cm^{-1} angepasst [38].

* Die unpublizierten Messungen von Heinzelmann und Labhart (1970) sind im Uebersichtsartikel [3](Abb. 6.4, S.342) zum Teil berücksichtigt.

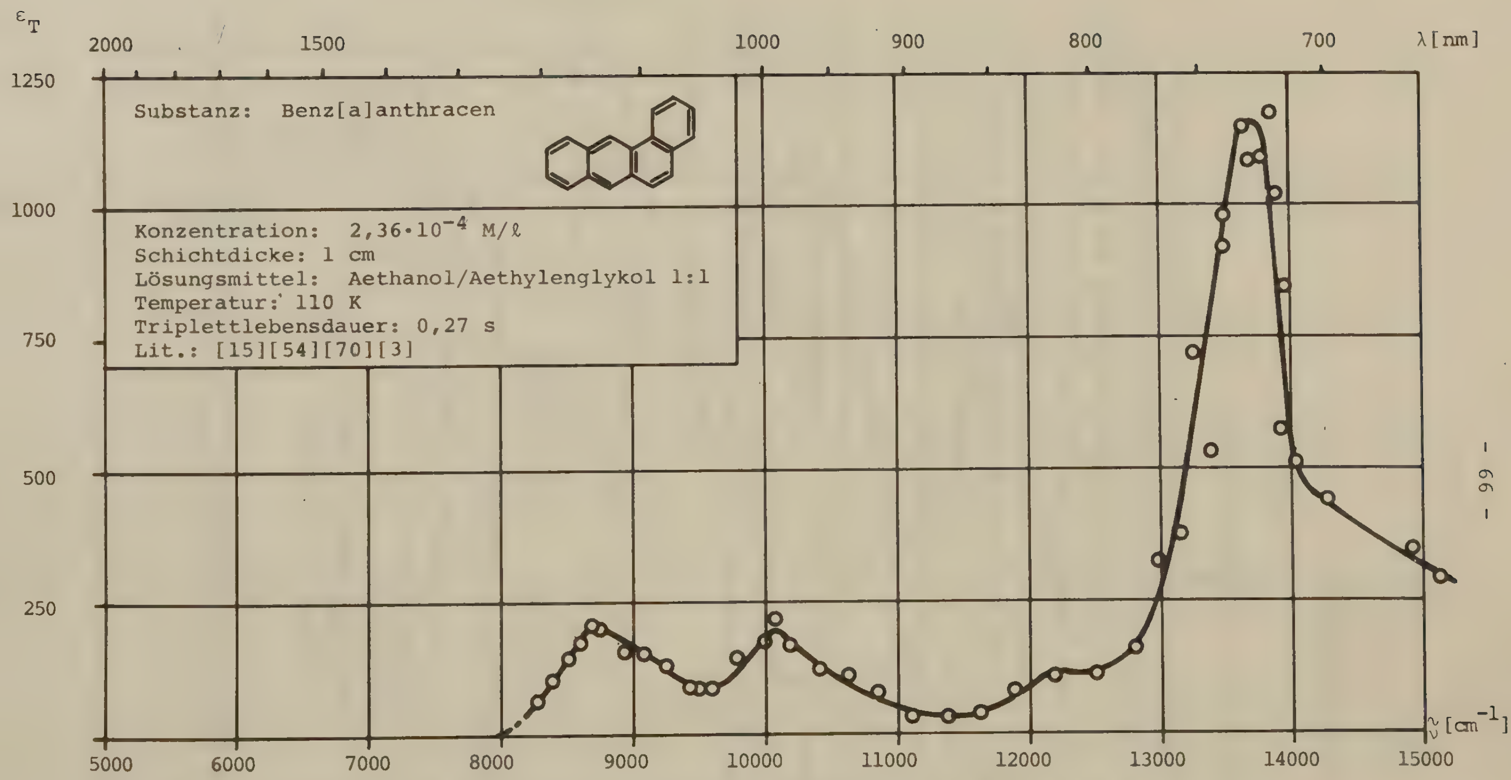


Abb. 27 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Benz[a]anthracen

4.3.9 Chrysen

$C_{18}H_{12}$ MG 228.29

Literaturspektren: [15][54]

Windsor und Novak [14] ermittelten eine Absorptionsbande bei 11000 cm^{-1} (910 nm). In einer späteren Arbeit [15] wird die Lage mit 11750 cm^{-1} (850 nm) angegeben. Der Ausläufer dieser Absorption erstreckt sich nach den Autoren bis in den Bereich von 8050 cm^{-1} (1240 nm). In Wirklichkeit liegen mehrere ausgeprägte Maxima vor (Abb. 28). Zwischen 700 und 1300 nm sind nicht weniger als fünf Absorptionen erkennbar. Es ist anzunehmen, dass sich das Spektrum sogar noch weiter in den IR-Bereich erstreckt. Chrysen besitzt von allen untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen die längstwellige Triplettabsorption.

Tabelle 11 fasst die Literaturdaten zusammen.

diese Arbeit		Novak, Windsor [15]		Nouchi [54]	
$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T
7600	960	8050 ("onset")			
8600	620				
9500	620				
10650	550				
11500	610	11760	800	13700	4000
		15900	?	16000	1400
		17100	48000	17250	48000

Tabelle 11 T-T Absorptionsmaxima von Chrysen (Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1}cm^{-1}$).

Das hier gemessene Spektrum wurde an den Wert ε_T = 23000 bei $\tilde{\nu}$ = 17850 cm^{-1} angepasst [38].

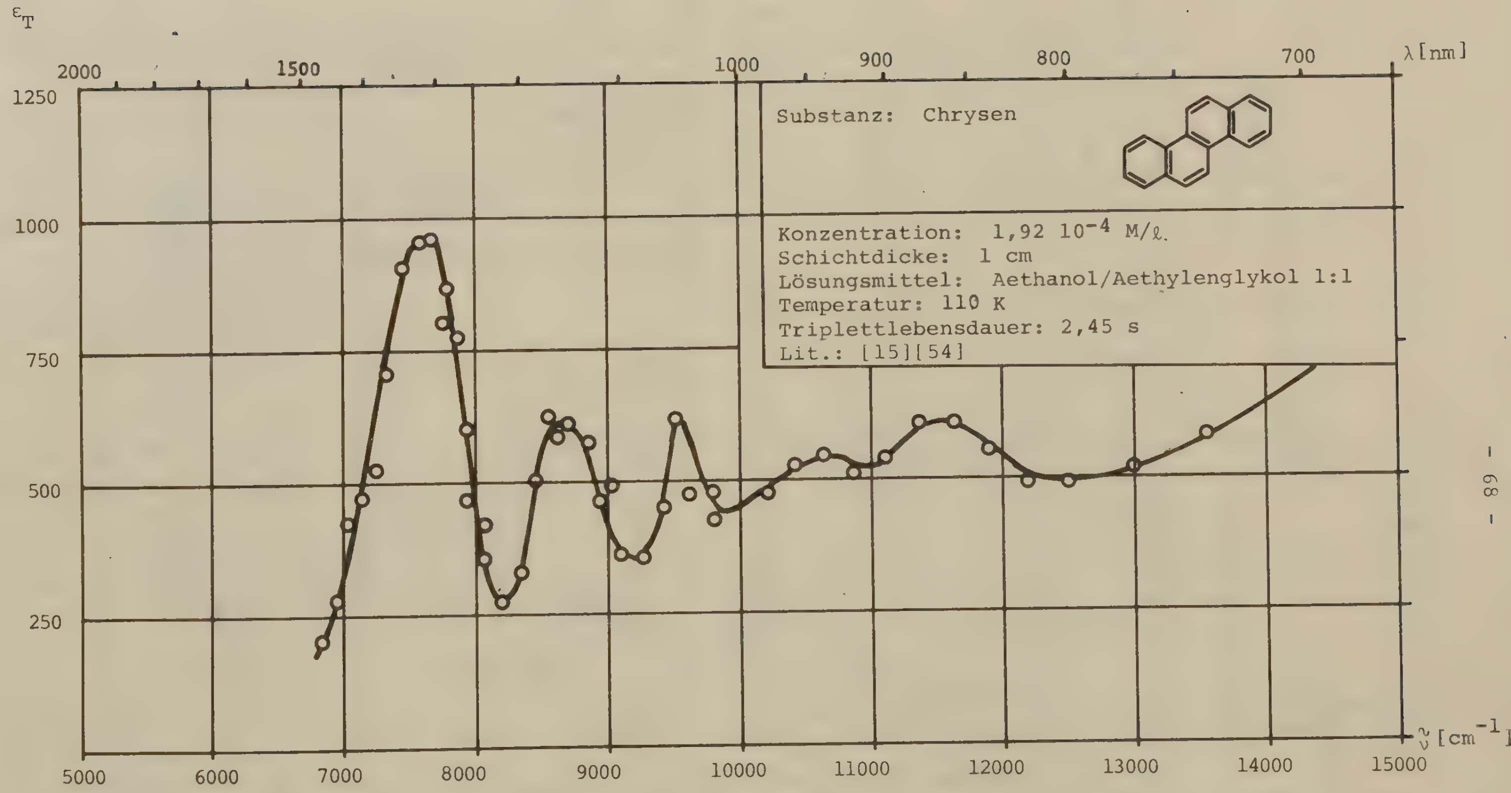


Abb. 28 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Chrysen

4.3.10 Pyren - h_{10} und Pyren - d_{10}

$C_{16}H_{10}$ MG 202.26
$C_{16}D_{10}$ MG 212.34

Literaturspektren: [14][15][19]

Pyren besitzt bei 10300 cm^{-1} (968 nm) eine Bande mit einer langwelligen Schulter bei 8700 cm^{-1} (1150 nm). Das in der vorliegenden Arbeit gemessene Spektrum (Abb. 29) stimmt mit dem von Langelaar u.a. gemessenen [19] befriedigend überein. Grössere Differenzen ergeben sich zur Arbeit von Novak und Windsor [15] (Tabelle 12).

diese Arbeit		Novak, Windsor [15]		Langelaar u.a. [19]	
$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T	$\tilde{\nu}$	ε_T
8700(S)	40				
10300	180			10300	100
11000	90	10800	55	11100(S)	100
		11500	160	11500	170
11900	170	11700	110		
		12300	90		
		12650	100		
		12900	110	12800	125
13500	100	13200	110	13500	130
		16100	600	16300	900

Tabelle 12 T-T Absorptionsmaxima von Pyren - d_{10} (Wellenzahlen in cm^{-1}, Absorptionskoeffizienten in $\ell \cdot M^{-1} cm^{-1}$)

Das hier gemessene Spektrum wurde an den Wert $\varepsilon_T = 6000$ bei $\tilde{\nu} = 19230$ cm^{-1} angepasst [38]

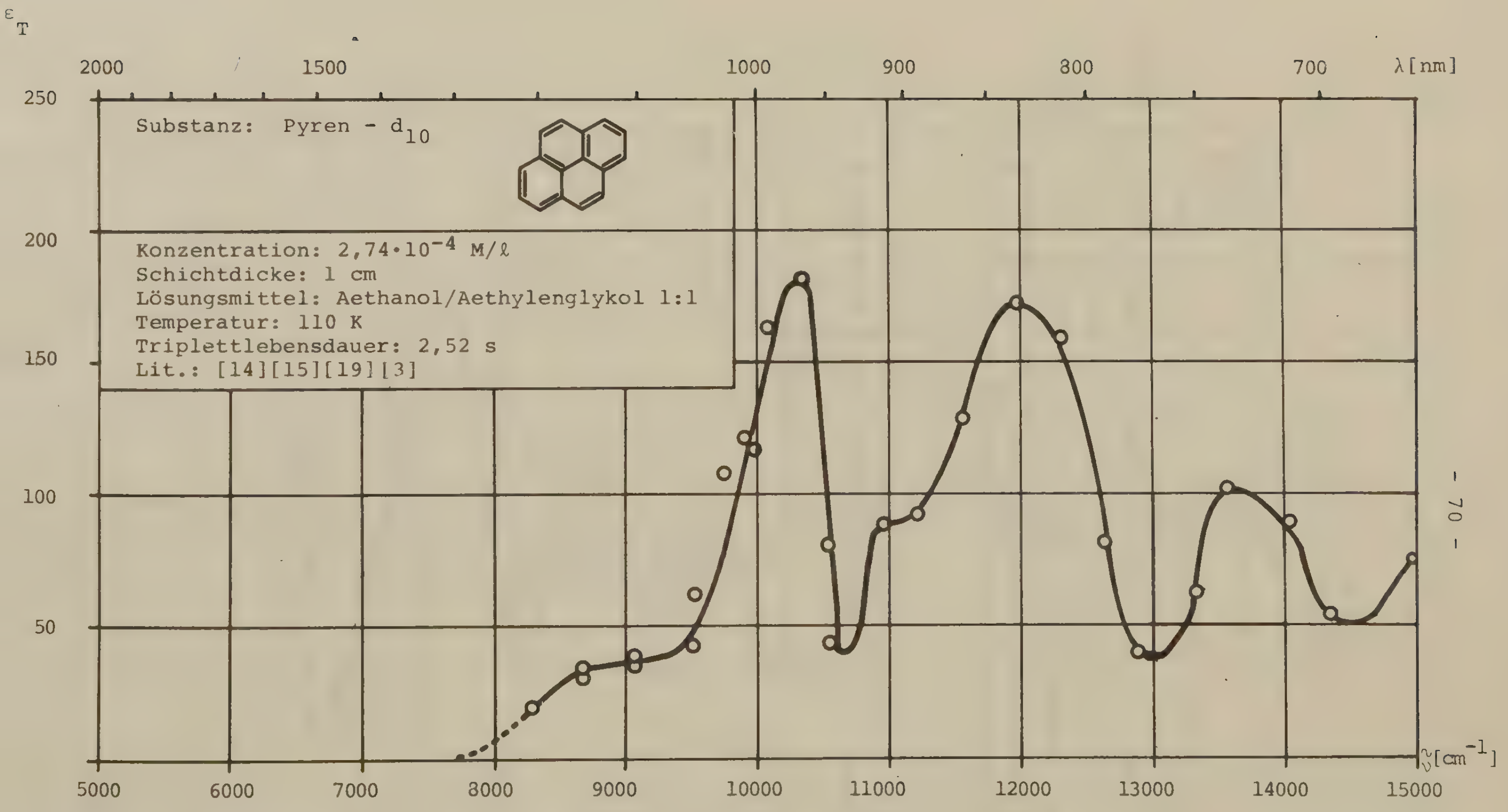


Abb. 29 Triplett-Triplett Absorptionsspektrum von Pyren - d_{10}

5. MOLEKÜLRECHNUNGEN

5.1 Das PPP-Programm PC-ETH

Das Programm PC-ETH besteht aus einem SCF- und einem Konfigurations-Wechselwirkungsteil. Es berechnet nach dem Verfahren von Pariser, Pople und Parr (PPP) folgende Grössen:

1.) Eigenwerte und Eigenvektoren des letzten SCF-Zyklus,
2.) Bindungsordnungen im Grundzustand,
3.) Dipolmoment im Grundzustand,
4.) Singulett-Singulett-Uebergangsmomente, Oszillatorstärken und Uebergangsenergien,
5.) Triplett-Triplett-Uebergangsmomente, Oszillatorstärken und Uebergangsenergien,
6.) Singulett-Triplett-Uebergangsenergien.

Weitere Grössen wie Bindungsordnungen angeregter Zustände, virtuelle Konfigurationen etc. können auf speziellen Wunsch abgerufen werden.

Ueber die PPP-Methode existiert eine umfangreiche Literatur [71, 72], sodass sich eine ausführliche Beschreibung erübrigt. Zwei spezielle Aspekte sollen jedoch hervorgehoben werden. Sie betreffen die Wahl der empirischen Parameter und das Ausmass der Konfigurationswechselwirkung.

5.1.1 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Das Programm gestattet die Berücksichtigung von maximal 50 bezüglich des Grundzustandes einfach angeregter Konfigurationen. Diese Anzahl genügt, um bei Molekülen mit höchstens 14 π-Elektronen sämtliche einfach angeregten Zustände in die Rechnung einzubeziehen. Bei grösseren Molekülen muss dagegen ein Teil der Konfigurationen weggelassen werden.

So sind bei Systemen mit 18 π-Elektronen mindestens 31 der total 81 Konfigurationen auszuscheiden, bei 22 π-Elektronen 71 von to-

tal 121 etc. Es ist nicht einfach, die Auswirkungen der Beschränkung auf eine feste Zahl von Konfigurationen abzuschätzen. Obwohl diese Frage eingehend untersucht worden ist [3], ergibt sich kein einheitliches Bild. Immerhin erkennt man deutlich, dass sich die Rechnungen durch Ausdehnung der Konfigurationswechselwirkung nicht beliebig verbessern lassen. So berichten Bloor, Gilson und Brearley [73] von PPP-Resultaten, die nur bei stark eingeschränkter CI eine gute Uebereinstimmung mit experimentellen Daten ergaben. Die Triplettenergien scheinen besonders empfindlich auf übermässige CI zu reagieren. Zu diesem Schluss kommt auch Orloff [31], der nach Berücksichtigung der doppelt angeregten Konfigurationen schlechtere Ergebnisse erhielt. Demgegenüber haben de Groot und Hoytink [74] die Wichtigkeit gerade der zweifach angeregten Zustände betont. Da die Wahl der empirischen Parameter (besonders der Zweizentren-Coulombwechselwirkungsintegrale) in solchen Fragen eine wichtige Rolle spielt, sind diese gegensätzlichen Aussagen vielleicht miteinander vereinbar.

Die vorliegenden Rechnungen berücksichtigen möglichst viele einfach angeregte Konfigurationen. Wo Beschränkungen nötig waren (d.h. bei allen Molekülen mit mehr als 14 π-Elektronen) wurden jeweils die 50 energetisch tiefsten Zustände ausgewählt. Doppelt angeregte Konfigurationen wurden vernachlässigt. Eine gewisse Willkür liess sich bei diesem Vorgehen nicht vermeiden. Die Verschiebung der Triplettenergien mit und ohne CI der zweifach angeregten Zustände ist von Ranalder [41] am Beispiel des Naphthalinmoleküls untersucht worden.

5.1.2 Empirische Parameter

Die beim PPP-Verfahren benötigten empirischen Parameter sind:

1.) Die Ionisationspotentiale I_p der isoliert gedachten Atome p des Moleküls. Die Valenzzustände sollen dabei den im Molekül eingenommenen entsprechen. Nach Mulliken [75] gilt für Kohlenstoff I_C = 11.22 eV. Häufig wird auch der Wert I_C = 11.42 eV verwendet

[76]. Die neueste Bestimmung liefert $I_c = 11.27$ eV [77]. Die Unterschiede sind nicht sehr bedeutend. In dieser Arbeit wird $I_c = 11.42$ eV gesetzt.

2.) Die Elektronenaffinitäten A_p. Sie sind aus spektroskopischen Daten erhältlich. Gebräuchliche Werte für Kohlenstoff: $A_c = 0.69$ eV [75], 0.58 eV [76] bzw. 0.34 eV [77]. Hier benutzt: $A_c = 0.58$ eV.

3.) Die effektiven Atomladungen Z_p^{eff}.

Der Ansatz von Slater [78] zur Beschreibung der Atomorbitale benutzt eine modifizierte Kernladung Z_p^{eff}, die den Abschirmeffekt der Elektronen berücksichtigt. Durch Anwendung der entsprechenden Regeln erhält man für Kohlenstoff den hier gebrauchten Wert $Z_c^{eff} = 3.25$. In vielen Arbeiten wird auch der von Zener [79] angegebene Wert $Z_c^{eff} = 3.18$ verwendet.

4.) Die Coulombwechselwirkungsintegrale γ_{pp} und γ_{pq}

In der exakten Form enthalten diese Grössen explizit die Elektronenverteilungsfunktionen. Sie sind deshalb kaum streng zu berechnen. Für die Einzentren-Coulombwechselwirkungsintegrale γ_{pp} gilt jedoch näherungsweise [80]

$$\gamma_{pp} = I_p - A_p \tag{76}$$

Je nach den eingesetzten Ionisationspotentialen I_p und Elektronenaffinitäten A_p erhält man bei Kohlenstoff Werte zwischen 10.53 eV [75], 10.84 eV (hier verwendet)[76] und 10.93 eV [77].

Auch für die Zweizentren-Coulombwechselwirkungsintegrale γ_{pq} gibt es Näherungslösungen. Das Programm PC-ETH gestattet die Wahl zwischen drei Verfahren: der <<charged sphere approximation>> der Methode von Mataga und Nishimoto und derjenigen von Orloff.

Die charged sphere approximation wurde von Kimball und Mitarbeitern erstmals verwendet und von Parr [81] in die MO Theorie eingeführt. Sie ersetzt die Elektronenverteilungen $|\chi_p\chi_p|e$ und

$|\chi_q \chi_q|e$ durch ein Paar von sich berührenden, gleichmässig geladenen, nichtleitenden Kugelflächen. Die Radien der beiden Kugeln werden gemäss der Beziehung

$$R_r = \frac{4.597}{Z_r^{eff}} \quad [\text{Å}] \tag{77}$$

angesetzt. Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Berechnung der γ_{pq} auf die Bestimmung der elektrostatischen Potentiale zwischen den Kugelpaaren. Für grosse Distanzen zwischen den Zentren p und q, d.h. für Atomabstände $r_{pq} \geq 2,8$ Å, erhält man:

$$\gamma_{pq} = \frac{7,1975}{r_{pq}} \left[\left(1 + 0,25\ \frac{(R_p - R_q)^2}{r_{pq}^2}\right)^{-1/2} + \left(1 + 0,25\ \frac{(R_p + R_q)^2}{r_{pq}^2}\right)^{-1/2} \right] [\text{eV}] \tag{78}$$

Für kleine Distanzen $r_{pq} < 2,8$ Å schlagen Pariser und Parr [82] eine quadratische Interpolationsformel vor:

$$\gamma_{pq} = \frac{1}{2}(\gamma_{pp} + \gamma_{qq}) + a \cdot r_{pq} + b \cdot r_{pq}^2 \tag{79}$$

Zur Bestimmung der Faktoren a und b berechnet man die Werte von γ_{pq} für die beiden Distanzen $r_{pq} = 2,8$ Å und $r_{pq} = 3,7$ Å nach Gleichung (78) und setzt diese in folgende Gleichungen ein:

$$a = -\frac{1}{9,324} \left[2,925(\gamma_{pp} + \gamma_{qq}) + 7,84\ \gamma_{pq\,(r_{pq}=3,7\text{Å})} - 13,69\ \gamma_{pq\,(r_{pq}=2,8\text{Å})} \right] [\text{eV}/\text{Å}] \tag{80}$$

$$b = \frac{1}{9,324} \left[0,45(\gamma_{pp} + \gamma_{qq}) + 2,80\ \gamma_{pq\,(r_{pq}=3,7\text{Å})} - 3,70\ \gamma_{pq\,(r_{pq}=2,8\text{Å})} \right] [\text{eV}/\text{Å}^2] \tag{81}$$

In unserem Fall bestehen die Moleküle ausschliesslich aus aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen. Folglich gilt stets $\gamma_{pp} = \gamma_{qq}$ und man erhält mit $Z_c^{eff} = 3.25$:

$$a = (-0.6274\ \gamma_{pp} + 3.9795)\ \text{eV} \cdot \text{Å}^{-1} \tag{82}$$

$$b = (\ 0.0965\ \gamma_{pp} - 0.8007)\ \text{eV} \cdot \text{Å}^{-2} \tag{83}$$

Damit sind die γ_{pq} für beliebige Abstände r_{pq} bestimmt.

Eine andere Näherungsformel stammt von Mataga und Nishimoto [83]. Die Zweizentren-Coulombintegrale werden in der Form

$$\gamma_{pq} = \frac{e^2}{r_{pq}+c} \tag{84}$$

angesetzt.

Die Konstante c kann aus dem Grenzfall $r_{pq} = 0$ erhalten werden. Dann geht nämlich γ_{pq} in das Einzentrenintegral γ_{pp} über (sofern die Atome p und q gleich sind, was hier natürlich erfüllt ist). Aus den Gleichungen (76) und (84) folgt:

$$\gamma_{pp} = I_p - A_p = \frac{e^2}{c} \tag{85}$$

und somit:

$$c = \frac{e^2}{I_p - A_p} \tag{86}$$

Die numerische Berechnung liefert für Kohlenstoff ($I_p - A_p = 10.84$ eV, $e^2 = 14,4004$ eV·Å) den Wert:

$$c = 1,328 \text{ Å}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der γ_{pq} hat Orloff angegeben [31]. Sie eignet sich allerdings nur zur Berechnung aromatischer Kohlenwasserstoffe, da sie von den festen Werten $\gamma_{pp} = 10.959$ und $\gamma_{pq} = 6.895$ eV für benachbarte Atome p, q ausgeht. Die Coulombintegrale für nicht unmittelbar benachbarte Atome werden gemäss der Formel:

$$\gamma_{pq} = \frac{14.393}{r_{pq}} - \frac{4.778}{r_{pq}^3} + \frac{3.570}{r_{pq}^5} \quad [\text{eV}] \tag{87}$$

berechnet.

Neben diesen drei 'klassischen' Verfahren gibt es eine ganze Reihe von weiteren Methoden [84-86], die hier jedoch nicht diskutiert werden sollen. Alle Näherungen gehen für grosse Abstände r_{pq} in die Formel für das Coulombpotential zweier Punktladungen über:

$$\gamma_{pq}(r_{pq} \to \infty) = \frac{e^2}{r_{pq}} \qquad (88)$$

Abb. 30 zeigt den Verlauf von γ_{pq}.

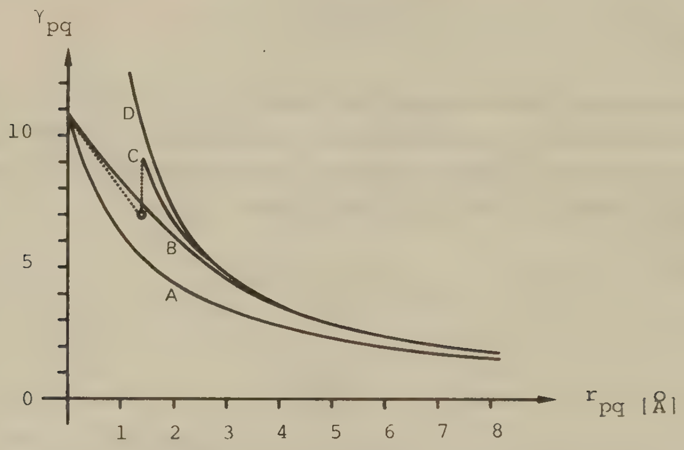


Abb. 30 Die Coulombwechselwirkungsintegrale γ_{pq} von Kohlenstoff als Funktion des Abstandes r_{pq}.

A Näherung von Mataga, Nishimoto
B Charged sphere approximation
C Näherung von Orloff
D Coulombpotential zweier Punktladungen der Grösse e im Abstand r_{pq}

Die Wahl der γ_{pq} Abhängigkeit wirkt sich auf die berechneten Triplettenergien aus. Literaturvergleiche von PPP-Rechnungen sind deshalb schwierig.

Die hier berechneten Moleküle wurden einheitlich in der Mataga-Nishimoto Näherung behandelt.

5.) Die Matrixelemente α_p und β_{pq}

Es verbleiben die Matrixelemente des Rumpf-Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}^{core}$. Man bezeichnet die Diagonalelemente mit α_p, die Nichtdiagonalelemente mit β_{pq}. Unter der Voraussetzung, dass sämtliche Atomrümpfe (d.h. die nach Entfernung der π-Elektronen verbleiben-

den Atomreste) einfach positiv geladen sind, gilt für die α_p:

$$\alpha_p = - I_p - \sum_{q \neq p} \alpha_{pq} + \sum_{q \neq p} P_{pq} \qquad (89)$$

Die in dieser Formel auftretenden Penetrationsintegrale P_{pq} sind schwieriger zu berechnen. Näherungslösungen sind vorgeschlagen worden [88]. Es ist aber zweckmässiger, sie gesamthaft als empirische Korrektur des Ionisationspotentials I_p zu betrachten [89]. In diesem Fall setzt man:

$$\alpha_p = - (I_p + P_p) - \sum_{p \neq q} \gamma_{pq} \qquad (90)$$

mit

$$P_p = - \sum_{p \neq q} P_{pq} \qquad (91)$$

Die Grösse von P_q ist für aromatisch gebundenen Kohlenstoff von Labhart und Wagnière auf -2.22 eV geschätzt worden [89]. In vielen Arbeiten werden die Penetrationsintegrale überhaupt vernachlässigt, da sie sich nicht auf die berechneten Energiedifferenzen auswirken [90].

Die Nichtdiagonalelemente β_{pq} sind ebenfalls nur indirekt mit Messgrössen verknüpft. Es ist üblich, sie durch empirische Anpassung an den ersten Absorptionsübergang von Musterverbindungen zu erhalten. Dabei werden nur die β_{pq} zwischen unmittelbar benachbarten Atomen p, q betrachtet und alle Matrixelemente zwischen weiter entfernten Atomen gleich Null gesetzt. Auf diese Weise berechneten Pariser und Parr [82] für Aethylen β_{pq} = -2.92 eV und für Benzol β_{pq} = -2.39 eV. Die Differenz zwischen den beiden β-Werten beruht nach diesen Autoren auf der unterschiedlichen Bindungslänge (Aethylen: r_{pq} = 1,35 Å, Benzol: r_{pq} = 1.39 Å. Mit dem Ansatz

$$\beta_{pq} = \beta_o \cdot e^{-d \cdot r_{pq}} \qquad (92)$$

erhielten sie durch Einsetzen für die Konstanten β_0 und d:

$$\beta_0 = -6442 \text{ eV}$$
$$d = 5,6864 \text{ Å}^{-1}$$

Leibovici [91] hat mit dem gleichen Verfahren Werte

$$\beta_0 = -6442 \text{ eV}$$
$$d = 4{,}96 \text{ Å}^{-1}$$

berechnet.

Gl. (92) fordert eine starke Abhängigkeit der Grösse β_{pq} von der Bindungslänge r_{pq}. Obwohl dafür plausible Gründe vorgebracht werden können, ist dieser Effekt wahrscheinlich kleiner als erwartet.

Mataga und Nishimoto [83] haben darauf hingewiesen, dass die im PPP-Verfahren nicht explizit berücksichtigten σ-Elektronen eine wichtige Rolle spielen. Die Verkürzung einer π-Bindung ist nämlich zwangsläufig mit einer Stauchung des σ-Gerüsts verbunden, wodurch die Zunahme von β_{pq} wenigstens teilweise kompensiert wird. Bei kleinen Aenderungen der Bindungslänge sollte β_{pq} im Widerspruch zu (92) praktisch konstant bleiben.

In neueren Arbeiten [92, 93] ist die π-Bindungsordnung p zum Kriterium für die Beeinflussung von β_{pq} gemacht worden. β_{pq} wird in der allgemeinen Form:

$$\beta_{pq} = \beta' + f \cdot p \qquad (93)$$

dargestellt. Die beiden Konstanten β' und f werden so gewählt, dass sich eine möglichst gute Uebereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Absorptionsspektren ergibt. β' ist substanzspezifisch und nimmt bei konstanter Bindungslänge mit zunehmender Ringzahl ab (vgl. Tabelle 13).

Die Wahl einer bestimmten Parametrisierung ist weitgehend eine Ermessensfrage.

Da eindeutige Kriterien fehlen, wird man im allgemeinen jene Werte bevorzugen, die wichtige Moleküleigenschaften (z.B. Singulett-Triplett-Aufspaltung, Lage der Absorptionsbanden etc.) richtig wiedergeben. Einzelne Autoren haben deshalb für die Berechnung von Triplettspektren einen besonderen Parametersatz (aromatisch

Substanz	β_{pq} [eV]	β' [eV]	f [eV]	p
Benzol	-2.378	-2.04	-0.51	2/3
Naphthalin	-2.240	-1.90	-0.51	2/3
Anthracen	-2.180	-1.84	-0.51	2/3

Tabelle 13 β_{pq} von drei aromatischen Kohlenwasserstoffen nach der Theorie von Nishimoto und Forster [93]

gebundener Kohlenstoff: γ_{pp} = 8,2 eV, β_{pq} = -2.5 eV) eingeführt [94].

Tabelle 14 fasst die in dieser Arbeit verwendeten Parameter und einige Standardparametrisierungen zusammen.

	γ_{pp} (eV)	γ_{pq} (r_{pq}=1,39 Å)	Methode zur Berechnung der γ_{pq}	β_{pq} (eV)
diese Arbeit	10.84	5.28	Mataga, Nishimoto	-2.18
Pariser, Parr [82]	10.53	7.298	Charged sphere approximation	-2.39
Mataga, Nishimoto [83]	10.84	5.28	Mataga, Nishimoto	-2.388
Nishimoto, Forster [92]	10.84	5.28	Mataga, Nishimoto	-2.24*
Labhart, Wagnière [89]	10.53	5.28	Charged sphere approximation	-2.46
Orloff [31]	10.959	6.895	Orloff	-2.371
Pančíř, Zahradnik [94]	8.20	...	Mataga, Nishimoto	-2.50

Tabelle 14 PPP-Parameter von aromatisch gebundenem Kohlenstoff.
*Wert für Naphthalin

5.2 Ergebnisse

Die berechneten Singulett- und Triplettenergien sowie die T-T Absorptionsübergänge einiger typischer Aromaten sind in den Tabellen 15 bis 21 dargestellt. Bei den Rechnungen wurden die kristallographisch bestimmten Bindungslängen eingesetzt, sodass sich Annahmen über idealisierte Molekülgeometrien erübrigten.

Die Wahl der Koordinatenachsen ist in Tabelle 15 angegeben. Aus praktischen Gründen entspricht sie nicht den Empfehlungen der 'International Union of Pure and Applied Physics'[95]. Die Umrechnung in dieses Achsensystem brächte keine Vorteile.*

Wie man aus den Tabellen 15 und 16 ersieht, ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Singulettenergien recht gut. Abweichungen von mehr als 0,2 eV treten nur vereinzelt auf. Auch wird die Abfolge der drei charakteristischen Absorptionsbanden α, β und p richtig wiedergegeben, was die Zuordnung der Symmetrien sehr erleichtert.

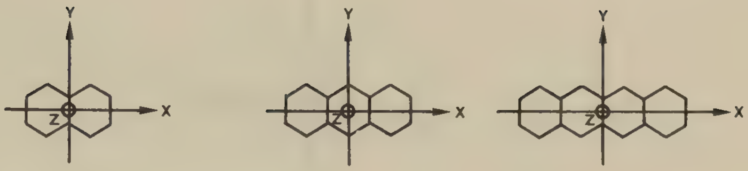
Mehr Mühe bereitet die Deutung der T-T Spektren, da die berechneten Triplettenergien systematisch zu tief sind (Tabelle 17) und die experimentell gefundenen Uebergänge nur lose in das Schema der Molekülzustände eingeordnet werden können (Tabellen 18 bis 21). Es ist zu Recht bemerkt worden, dass die "Kunst der Berechnung von T-T Spektren" beim heutigen Stand der Theorie weit weniger befriedige als die Berechnung der Singulettspektren [3].

In der Literatur herrscht weder über die Zahl der Triplettzustände, noch über die Zuordnung der beobachteten Banden Einigkeit.**

---

* In den meisten Publikationen sind die Achsen gleich wie in dieser Arbeit bezeichnet. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Orloff [31].

** Eine Zusammenfassung der bisher publizierten Polarisationsmessungen an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist in [3] zu finden.



Symm.	Naphthalin			Anthracen			Naphthacen		
	Rechnung E[eV]	f	Exp. E[eV]	Rechnung E[eV]	f	Exp. E[eV]	Rechnung E[eV]	f	Exp. E[eV]
$^1A_{1g}^-$	0	-		0	-		0	-	
$^1B_{3u}^-(\alpha)$	3.806	0	3.992	3.407	0		3.202	0.0003	
$^1B_{2u}^+(p)$	4.194	0.218	4.339	3.292	0.278	3.273	2.763	0.341	2.622
$^1B_{1g}^+$				4.444	0		3.706	0	
$^1A_{1g}^-$	5.371	0		4.685	0		4.202	0	
$^1B_{3u}^+(\beta)$	5.424	1.929	5.616	4.752	2.667	4.922	4.312	3.377	4.513
$^1B_{1g}^+$	5.477	0					5.050	0	
$^1B_{1g}^-$	5.812	0		4.489	0		3.750	0	
$^1B_{2u}^+$	5.993	0.577		5.212	0		4.672	0.055	
$^1A_{1g}^+$	6.596	0							
$^1A_{1g}^-$	6.864	0							
$^1B_{2u}^-$				5.676	0.0003		4.593	0	
$^1B_{3u}^-$				5.785	0		5.204	10^{-5}	
$^1B_{2u}^+$				5.847	0.297				

Tabelle 15 Berechnete und experimentelle Singulettenergien von Naphthalin, Anthracen und Naphthacen.

Molekülgeometrie:
Naphthalin: Pawley, Yeats [96]
Anthracen: Harlow u.a. [97]
Naphthacen: Campbell u.a. [98]

Symm.	Pyren Rechnung E [eV]	f	Exp. E [eV]
$^1A_{1g}^-$	0	-	
$^1B_{3u}^-$ (α)	3.298	0	3.323
$^1B_{2u}^+$ (p)	3.421	0.768	3.707
$^1B_{1g}^-$	4.169	0	
$^1B_{1g}^+$	4.216	0	
$^1B_{3u}^+$ (β)	4.646	0.978	4.550
$^1A_{1g}^+$	4.705	0	
$^1B_{1g}^+$	4.839	0	
$^1A_{1g}^+$	5.216	0	
$^1B_{2u}^+$	5.265	1.499	5.150

Tabelle 16 Berechnete und experimentelle Singulettenergien von Pyren.
Molekülgeometrie: Hazell u.a. [99]

Immerhin liefern die Rechnungen ein wesentliches Ergebnis. Bei allen untersuchten Verbindungen werden tiefliegende Triplettzustände vorausgesagt, die bei der Desaktivierung wirksam sein können. In dieser Beziehung bestätigen die hier durchgeführten PPP-Rechnungen die früheren Arbeiten von Pariser [9], Orloff [31] und Meyer u.a. [16].

Symm.	Naphthalin Rech. E[eV]	Naphthalin Exp. E[eV]	Anthracen Rech. E[eV]	Anthracen Exp. E[eV]	Naphthacen Rech. E[eV]	Naphthacen Exp. E[eV]	Pyren Rech. E[eV]	Pyren Exp. E[eV]
$^3B_{2u}^+$(p)	1.473	2.641	0.869	1.853	0.726	1.271	1.380	2.095
$^3B_{1g}^+$	2.546		1.874		1.629		2.215	
$^3B_{3u}^+$(β)	3.098		2.868		2.934		2.871	
$^3B_{2u}^+$	3.555		2.552		2.441		3.249	
$^3B_{2u}^+$			3.663				3.455	
$^3A_{1g}^+$	3.579		3.131		3.165		2.933	
$^3B_{3u}^-$(α)	3.806		3.407		3.203		3.298	
$^3B_{1g}^+$	4.803				2.822		3.522	
$^3A_{1g}^-$	5.095						4.705	
$^3B_{3u}^+$	5.199		4.071		3.729			
$^3B_{1g}^-$	5.477		4.439		3.706		4.216	
$^3A_{1g}^+$	5.370						4.003	
$^3B_{1g}^+$			4.444					
$^3B_{2u}^-$					4.129			

Tabelle 17 Berechnete und experimentelle Triplettenergien von Naphthalin, Anthracen, Naphthacen und Pyren. Die Triplettenergien beziehen sich auf den Grundzustand S_0

Uebergang	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Exp.	Lit.
$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$	8657		
$^3B_{3u}^+$	13115		
$^3B_{2u}^+$	16800		
$^3A_{1g}^+$	16993	15900	[16]
$^3B_{3u}^-$	18823		
$^3B_{1g}^+$	26866	20450	[16]

Tabelle 18 Die Wellenzahlen der sechs tiefsten berechneten Triplettübergänge von Naphthalin.
Die Zuordnung der experimentellen Banden hat nur provisorischen Charakter

Uebergang	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Exp.	Lit.
$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$	8111	11110	diese Arbeit
$^3B_{2u}^+$	13581		
$^3B_{3u}^+$	16132		
$^3A_{1g}^+$	18256	19400	[16]
$^3B_{3u}^-$	20481		
$^3B_{2u}^+$	22543		
$^3B_{3u}^+$	25838		

Tabelle 19 Die Wellenzahlen der sieben tiefsten berechneten Triplettübergänge von Anthracen.
Die Zuordnung der experimentellen Banden hat nur provisorischen Charakter

Uebergang	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Exp.	Lit.
$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$	7293	9350	diese Arbeit
$^3B_{2u}^+$	13842		
$^3B_{1g}^+$	16911		
$^3B_{3u}^+$	17818		
$^3A_{1g}^+$	19680	20750	[16]
$^3B_{3u}^-$	19986		
$^3B_{1g}^-$	24044	21580	[16]

Tabelle 20 Die Wellenzahlen der sieben tiefsten berechneten Triplettübergänge von Naphthacen.
Die Zuordnung der experimentellen Banden hat nur provisorischen Charakter

Uebergang	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Exp.	Lit.
$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$	6737	8700	diese Arbeit
$^3B_{3u}^+$	12032		
$^3A_{1g}^+$	12528		
$^3B_{2u}^+$	15076		
$^3B_{3u}^-$	15476		
$^3B_{2u}^+$	16743		
$^3B_{1g}^+$	17288		
$^3A_{1g}^+$	21158	16300 ?	[19]
$^3B_{1g}^-$	22877	24200	[19] ($^3A_{1g}^-$)

Tabelle 21 Die Wellenzahlen der neun tiefsten berechneten Triplettübergänge von Pyren.
Die Zuordnung der experimentellen Banden hat nur provisorischen Charakter

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

6.1 Langwellige Triplett-Triplett Uebergänge

Die in Kapitel 4 beschriebenen T-T Absorptionsdaten liefern den spektroskopischen Nachweis einiger tiefliegender Triplettzustände von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Tab. 22).

Substanz	längstwellige T-T Absorption $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Uebergang
Naphthalin	?	$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$
Anthracen	11110	$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$
Phenanthren	7800	$^3B_2^+ \rightarrow {}^3A_1^+$
Naphthacen	9350	$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$
Benz[a]anthracen	8700	$^3A'^+ \rightarrow {}^3A'^+$
Chrysen	7600	$^3B_u^+ \rightarrow {}^3A_g^+$ $^3B_u^+ \rightarrow {}^3B_u^+$
Pyren	8700	$^3B_{2u}^+ \rightarrow {}^3B_{1g}^+$

Tabelle 22 Längstwellige experimentell beobachtete T-T Absorptionen und mutmassliche Zuordnung der Absorptionsbanden

Mit einer einzigen - vermutlich messtechnisch bedingten - Ausnahme konnten bei allen untersuchten Verbindungen langwellige T-T Absorptionen beobachtet werden. Wenn die in der Tabelle angegebene Zuordnung der Banden stimmt*, handelt es sich stets um

---

* Da die Polarisation der langwelligen T-T Absorptionsbanden nicht bekannt ist, stützt sich die Zuordnung ausschliesslich auf die energetische Lage der Triplettzustände, wie sie sich aus den PPP-Rechnungen ergibt.

die Uebergänge vom tiefsten Triplettzustand T in den nächsthöheren Zustand T_2. Diese sind aufgrund der Auswahlregeln verboten, was die kleinen Werte für die Absorptionskoeffizienten ε_T erklärt. Bei Chrysen überlagern sich vermutlich zwei Absorptionsbanden. Zur Abklärung dieser Frage sind jedoch verfeinerte Messungen im Gebiet von 1500 - 2000 nm nötig. Es ist anzunehmen, dass sich das T-T Spektrum noch weit in den langwelligen Bereich erstreckt.

Die Zusammenfassung der Messergebnisse in Form von Termschemen (Abb. 31 - 33) erweist sich bei der Diskussion der Singulett-Triplett Uebergangsraten als besonders nützlich.

Abb. 31 Energieschemen von Naphthalin, Anthracen und Naphthacen

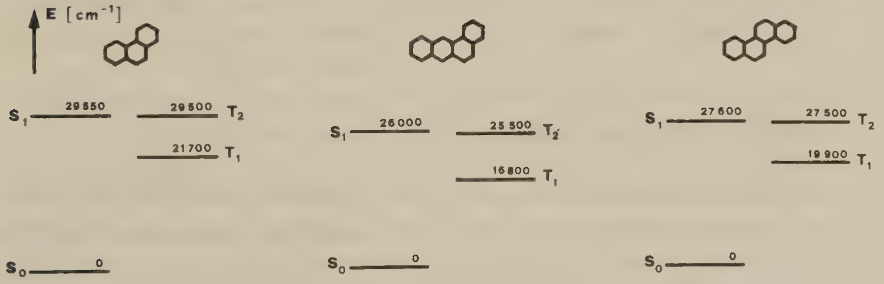


Abb. 32 Energieschemen von Phenanthren, Benz[a]anthracen und Chrysen

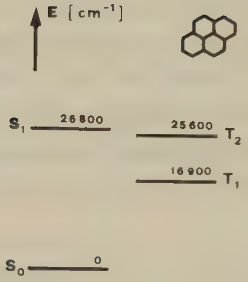


Abb. 33 Energieschema von Pyren

6.2 Tiefliegende Triplettzustände und Intersystem-Crossing Rate

In den letzten Jahren ist eine grosse Zahl von theoretischen Arbeiten über strahlungslose Prozesse publiziert worden. Die verschiedenen Theorien ergänzen sich in manchen Beziehungen, zum Teil schliessen sie sich aber auch aus. Es soll hier nicht versucht werden, die Richtigkeit der einen oder anderen Auffassung experimentell zu untermauern. Dazu ist das Datenmaterial zu wenig umfangreich.

Auch eine kritische Zusammenstellung der neueren Anschauungen über strahlungslose Prozesse, wie sie schon mehrfach durchgeführt worden ist [100-102], kommt für diese Arbeit nicht in Betracht. Die Diskussion beschränkt sich darauf, die experimentellen Befunde im Licht der theoretischen Aussagen darzustellen und zu prüfen, ob das in Umrissen gezeichnete Bild plausibel ist.

Im einfachsten Fall sind am Singulett-Triplett-Uebergang nur zwei Elektronenzustände beteiligt (Abb. 34).

Die Elektronenzustände Φ_0, Φ_s und Φ_ℓ entsprechen stationären Born-Oppenheimer (BO) Zuständen 0. Ordnung. Optische Uebergänge zwischen Φ_s und Φ_ℓ sind durch die Auswahlregeln verboten. Isoenergetisch zu Φ_s liegt eine Dichtemannigfaltigkeit von praktisch

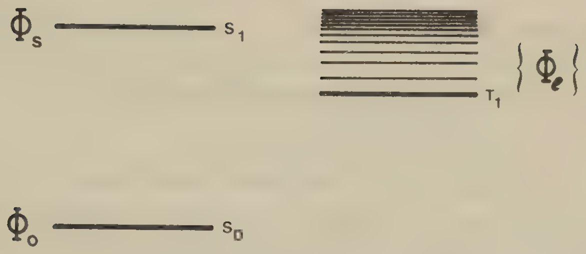


Abb. 34 Schema der Energiezustände eines Moleküls

Φ_0 = Grundzustand S_0

Φ_s = tiefster angeregter Singulettzustand S_1 mit den zugehörigen Vibrationszuständen $|si\rangle$ (nicht eingezeichnet)

Φ_ℓ = tiefster Triplettzustand T_1 mit den zugehörigen Vibrationszuständen $|\ell j\rangle$

entarteten vibronischen Zuständen $\{\Phi_\ell\}$.

Die Behandlung dieses Falls durch Robinson und Frosch [103-105] hat zu wichtigen Einsichten in den Mechanismus der strahlungslosen Uebergänge geführt:

- Strahlungslose Uebergänge erfolgen im Energieschema (Abb. 34) nicht 'vertikal', sondern immer 'horizontal'. Die Energien von Ausgangs- und Endzuständen sind gleich gross.

- Die Endzustände sind in der Regel vibratorisch angeregt. Intramolekulare Vibrationsrelaxation (Internal Conversion) sorgt bei grösseren Molekülen in sehr kurzer Zeit für das thermische Gleichgewicht.

- Bezüglich des vollständigen Hamiltonoperators H sind die BO-Zustände nicht stationär. Die im BO-Hamiltonoperator vernachlässigten Terme V stellen den Störoperator dar, der die Zustände 0. Ordnung nichtstationär werden lässt.

Die zeitabhängige Störungsrechnung liefert für die strahlungslose Uebergangsrate zwischen den Zuständen Φ_s und Φ_ℓ die bekannte

"golden rule" von Fermi:

$$k_{s\rightarrow \ell} = \frac{2\pi}{h} \sum_{i,j} p_{si} \left|< si|V|\ell j>\right|^2 \delta(E_{si}-E_{\ell j}) \qquad (94)$$

Es wird angenommen, dass das thermische Gleichgewicht im Zustand Φ_s erreicht wird, bevor Uebergänge erfolgen. Dann entspricht p_{si} der Boltzmannverteilung für die Wahrscheinlichkeit, im thermischen Gleichgewicht den i-ten Vibrationszustand von Φ_s zu finden. Das Kronecker-Symbol δ gewährleistet die Einhaltung des Energieerhaltungssatzes. Wenn die Dichte der Zustände $\{\Phi_\ell\}$ auf der Höhe von Φ_s genügend gross ist, können die Endzustände als quasi-Kontinuum behandelt werden. Gl. (94) geht dann über in

$$k'_{s\rightarrow \ell} = \frac{2\pi}{h} \sum_{i,j} p_{si} \left|< si|V|\ell j>\right|^2 \rho_{\ell j}(E_{si}) \qquad (95)$$

$\rho_{\ell j}$ stellt die Zustandsdichte der Vibrationszustände von ϕ_ℓ dar. Im Prinzip müssen in $|si>$ und $|\ell j>$ auch die Schwingungen des Mediums eingeschlossen werden.

Zur Vereinfachung der Formeln betrachtet man die Umgebung aber meist lediglich als inertes Wärmebad zur Aufnahme der überschüssigen Energie. Die elektronischen Matrixelemente werden zudem bei der Gleichgewichtslage der Kerne berechnet und können aus der Summe herausgenommen werden. Unter diesen Voraussetzungen gilt für ein einzelnes Vibrationsniveau i_s von Φ_s:

$$\sum_j \left|<si|V|\ell j>\right|^2 = \left|<\Phi_s|V|\Phi_\ell>\right|^2 \sum_j \left|<i|j>\right|^2 \qquad (96)$$

Die Summe

$$F = \sum_j \left|<i|\,j>\right|^2 \qquad (97)$$

entspricht dem Franck-Condon Faktor des Uebergangs $\Phi_s \rightarrow \Phi_\ell$.

In der Praxis erfolgt der Singulett-Triplett Uebergang meist aus dem vibratorischen Grundzustand von Φ_s, sodass Gl. 96 benutzt werden darf. Die Uebergangsrate ist näherungsweise:

$$k_{s\to\ell} \approx \frac{2\pi}{h} \left|\langle\Phi_s|V|\Phi_\ell\rangle\right|^2 \cdot F \cdot \rho_{\ell j} \tag{98}$$

Die Kontroverse über die Natur des Störoperators V ('Kopplungsoperator') ist noch keineswegs abgeschlossen. Mit Robinson und Frosch (op.cit.) darf angenommen werden, dass er im wesentlichen aus dem Spin - Bahn Kopplungsoperator H_{s0} besteht.

Ueber die Dichte der Endzustände $\rho_{\ell j}$ und den Franck-Condon Faktor F ist Gl. (97) von der Energiedifferenz zwischen Φ_s und Φ_ℓ abhängig. Während F mit steigender Energiedifferenz ΔE kontinuierlich abnimmt , wächst die Dichte $\rho_{\ell j}$ rasch an. Die beiden Effekte kompensieren sich somit teilweise.

Unter Annahme einer exponentiellen Energieabhängigkeit von F

$$F = F_0 \cdot e^{-a\Delta E} \tag{99}$$

und konstanter Dichte $\rho_{\ell j}$ ergibt sich aus Gl. 97 ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Uebergangsrate $k_{s\to\ell}$ und der Energiedifferenz ΔE der beteiligten Elektronenzustände

$$\log (k_{s\to\ell}) \sim a \cdot \Delta E + c \tag{100}$$

a, c = Konstanten.

Dies ist das berühmte 'energy gap law'. Wie Siebrand [8] gezeigt hat, ist es für den strahlungslosen Konkurrenzprozess zur Phosphoreszenz (Uebergang $T_1 \to S_0$) erstaunlich gut erfüllt. Weitere numerische Resultate bestätigen seine Richtigkeit [7]. Dagegen versagt es bei der Deutung der Intersystem Crossing Raten ($S_1 \to T_n$ Uebergang) völlig (Tabelle 23)

Substanz	$\Delta E_{S_1T_n}$ [cm^{-1}]	k^0_{ISC} [s^{-1}]
Naphthalin	?	$1,5\cdot10^6$
Anthracen	340	$1,1\cdot10^8$
Phenanthren	50	$1,2\cdot10^7$
Naphthacen	1550	$3,3\cdot10^6$
Benz[a]anthracen	500	$1,1\cdot10^7$
Chrysen	100	..
Pyren	1200	$3,0\cdot10^4$

Tabelle 23 Temperaturunabhängige Intersystem-Crossing Raten k^0_{ISC} und Energiedifferenzen $\Delta E_{S_1T_n}$ bei aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Als Endzustand T_n wird der erste Triplettzustand unterhalb von S_1 angenommen. Die Werte für k^0_{ISC} stammen aus J.B.Birks, Organic Molecular Photophysics, Vol. 1 (London, 1973), S. 36.

Das Versagen überrascht nicht, denn das 'energy gap law' gilt nur für grosse Energieabstände ΔE. In solchen Fällen nehmen die Franck-Condon Faktoren mit zunehmender Grösse von ΔE monoton ab; bei kleinen ΔE schwanken sie dagegen unregelmässig.

Eine weitere Komplikation folgt aus dem Umstand, dass mehr als zwei Elektronenzustände am Uebergang beteiligt sein können. Lawetz, Orlandi und Siebrand [11] haben für ein System von drei Elektronenzuständen (Abb. 35) die Grösse der ISC-Rate nach der Methode von Fano [106] abgeleitet.

Diese Theorie berücksichtigt den direkten und den indirekten Weg von Φ_s nach Φ_ℓ, aber keine Mischungs- und Interferenzeffekte. Letztere sind von Sharf, Silbey [10, 107] und später von Shimakura u.a. [12, 108] behandelt worden. Auch eine Arbeit von Jung und Heckner [109] befasst sich mit diesen Erscheinungen.

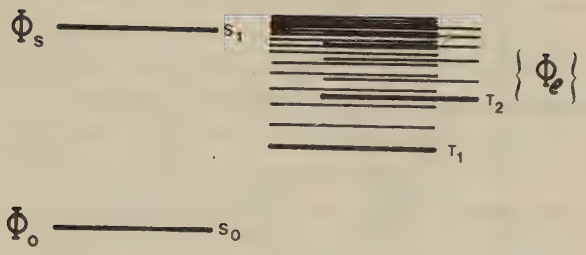


Abb. 35 Energieschema eines Moleküls mit zwei beim Intersystem Crossing wirksamen Triplettzuständen T_1, T_2

Die meisten für numerische Berechnungen erforderlichen Grössen (Kopplungsparameter, Zustandsdichten etc.) sind vorläufig allerdings experimentell nicht zugänglich. Nur mit drastischen Näherungen können konkrete Aussagen gemacht werden, was die Beurteilung dieser Theorien erschwert. Immerhin zeigen Modellrechnungen, dass beim Intersystem Crossing unter gewissen Bedingungen Resonanzphänomene auftreten sollten, die möglicherweise im Experiment beobachtet werden können (Abb. 36.)

Das 'Resonanzbild' stellt eine verlockende Möglichkeit dar, den komplizierten Zusammenhang zwischen der Intersystem Crossing Rate und der energetischen Struktur eines molekularen Systems zu deuten. Die experimentelle Prüfung ist allerdings nur schwer durchzuführen und dürfte noch einige Zeit ausstehen.

Zusammenfassend lässt sich über die in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten sagen:

Der spektroskopische Nachweis von tiefliegenden Triplettzuständen bestätigt qualitativ die Vorhersagen der Molekülrechnungen.

Die These Parisers [9], wonach angeregte Triplettzustände in der Nähe von S_1 für die hohen Werte der Intersystem Crossing Rate verantwortlich seien, ist plausibel.

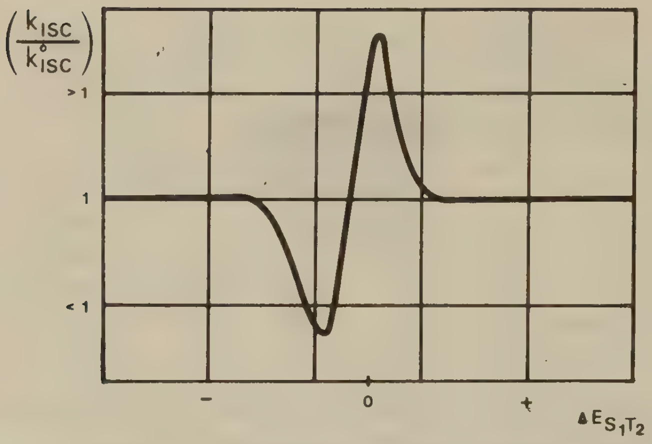


Abb. 36 Abhängigkeit der Intersystem Crossing Rate k_{ISC} eines Modellsystems mit drei Zuständen (S_1, T_1, T_2) von der Energiedifferenz $\Delta E_{S_1T_2} = E_{S_1} - E_{T_2}$. Die Energien von S_1 und T_1 werden konstant gehalten. Als Vergleichsgrösse dient die Intersystem Crossing Rate k°_{ISC} eines Zweizustandssystems (S_1, T_1). Ist $E_{S_1T_2}$ positiv, so liegt T_2 unterhalb von S_1. Ein negativer Wert von $\Delta E_{S_1T_2}$ bedeutet dagegen, dass T_2 oberhalb von S_1 liegt. vgl. z.B. [109].

Das sog. 'energy gap law' erweist sich als nicht anwendbar für den Intersystem Crossing Prozess aus dem tiefsten angeregten Singulettzustand S_1 in die Triplettmannigfaltigkeit.

Resonanzmodelle sind mit den bisherigen experimentellen Daten verträglich und geben möglicherweise den Mechanismus des Intersystem Crossings richtig wieder.

Es ist vorgesehen, durch zusätzliche Messungen das Datenmaterial zu ergänzen und die Messtechnik weiter zu verfeinern.

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird ein Spektrometer zur Messung von schwachen Triplett-Triplett-Absorptionen im IR-Bereich (600-2050 nm) beschrieben. Das Gerät verfügt über ein Doppelmodulationssystem mit phasenempfindlicher Gleichrichtung sowie eine Tieftemperaturzelle.

Messungen an Acridin, 3,6-Diaminoacridin (Proflavin), 3,6-Tetramethyl-diaminoacridin (Acridinorange), Naphthalin, Anthracen und Pyren bestätigten bis auf geringfügige Abweichungen die Literaturwerte. Bei Phenanthren, Naphthacen, Benz[a]anthracen und Chrysen konnten zusätzlich zu den bereits bekannten Absorptionen neue langwellige Uebergänge mit kleinen Absorptionskoeffizienten beobachtet werden. Aus PPP-Rechnungen geht hervor, dass es sich dabei meist um 'verbotene' Uebergänge in die tiefsten angeregten Triplettzustände handelt.

Tiefliegende Tripletts spielen bei der Desaktivierung angeregter Moleküle eine bedeutende Rolle. Die aus den spektroskopischen Daten erhältlichen experimentellen Triplettenergien können deshalb für die Deutung der Desaktivierungsmechanismen (insbesondere des Intersystem Crossings) herangezogen werden.

Eine kurze Darstellung der wichtigsten Theorien schliesst die Arbeit ab.

8. LITERATURVERZEICHNIS

[1] G.N.Lewis, D.Lipkin, T.T.Magel,
J.Am.Chem.Soc. 63 (1941), 3005-3018

[2] G.N.Lewis, M.Kasha,
J.Am.Chem.Soc. 66 (1944), 2100-2116

[3] H.Labhart, W.Heinzelmann: "Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules,"
Organic Molecular Photophysics, ed. J.B.Birks,
Vol. 1 (London) 1973), 297-355

[4] M.Kasha
Discussions Faraday Soc. 9 (1950), 14-19

[5] E.W.Schlag, S.Schneider, S.F.Fischer "Lifetimes in Excited States," Annual Review of Physical Chemistry, ed. H.Eyring, Vol. 22 (Palo Alto, 1971), 465-526

[6] K.F.Freed "Energy Dependence of Electronic Relaxation Processes in Polyatomic Molecules,"
Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases, ed. F.K.Fong.
Topics in Applied Physics, Vol. 15 (Berlin, 1976)23-168

[7] R.E.Kellogg, N.C.Wyeth
J.Chem.Phys. 45 (1966), 3156-3158

[8] W.Siebrand "Triplet Decay and Intersystem Crossing in Aromatic Hydrocarbons,"
The Triplet State, ed. A.B.Zahlan (Cambridge, 1967)
31-45

[9] R.Pariser
J.Chem.Phys. 24 (1956), 250-268

[10] B.Sharf, R.Silbey
J.Chem.Phys. 53 (1970), 2626-2629

[11] V.Lawetz, G.Orlandi, W.Siebrand
J.Chem.Phys. 56 (1972), 4058-4072

[12] N.Shimakura, Y.Fujimura, T.Nakajima
Chem.Phys. 19 (1977), 155-163

[13] R.E.Kellogg
J.Chem.Phys. 44 (1966), 411-412

[14] M.W.Windsor, J.R.Novak "Low-Lying Excited Triplet States and Intersystem Crossing in Aromatic Hydrocarbons," The Triplet State, ed. A.B.Zahlan (Cambridge 1967), 229-235

[15] J.R.Novak, N.W.Windsor: Studies of Non-Radiative Energy Transfer in Aromatic Molecules. (Redondo Beach, Calif.: Aerospace Research Laboratories ARL 69-0171, 1969), 219 S.

[16] Y.H.Meyer, R.Astier, J.M.Leclercq
J.Chem.Phys. 56 (1972), 801-815

[17] R.G.Bennett, P.J.McCartin
J.Chem.Phys. 44 (1966), 1969-1972

[18] R.Astier, A.Bokobza, Y.H.Meyer
J.Chem.Phys. 51 (1969), 5174-5175

[19] J.Langelaar, J.Wegdam-van Beek, H.ten Brink, J.D.W.van Voorst
Chem.Phys. Lett. 7 (1970), 368-370

[20] P.F.Jones, A.R.Calloway
J.Chim.Phys. 67 (1970), Supplement "Transitions non radiatives dans les molécules," 110-115

[21] A.Kearvell, F.Wilkinson
J.Chim.Phys. 67 (1970), Supplement "Transitions non radiatives dans les molecules," 125-132

[22] J.L.Kropp, W.R.Dawson, M.W.Windsor
J.Phys.Chem. 73 (1969), 1747-1752

[23] a) J.Langelaar, R.P.H.Rettschnick, G.J.Hoijtink
J.Chem.Phys. 54 (1971), 1-7

b) P.F.Jones, S.Siegel
J.Chem.Phys. 50 (1969), 1134-1140

c) P.F.Jones, S.Siegel
Chem.Phys.Lett. 2 (1968), 486-488

[24] E.F.Zalewski, R.A.Keller
J.Lumin. 1.2 (1970), 143-153
(= Proc.Int.Conf.Luminescence, Amsterdam 1969)

[25] H.Schröder, H.J.Neusser, E.W.Schlag
Chem.Phys.Lett. 48 (1977), 12-16

[26] M.A.El-Sayed, R.Leyerle
J.Chem.Phys. 62 (1975), 1579-1580

[27] P.E.Zinsli, M.A.El-Sayed
Chem.Phys.Lett. 34 (1975), 403-407

[28] H.Sixl, M.Schwoerer
Chem.Phys.Lett. 6 (1970), 21-25

[29] V.Zanker, E.Miethke
Z.Naturforsch. 12 A (1957), 385-395

[30] R.Lochet, G.Nouchi
Compt.Rend. (B) 260 (1965), 1897-1900

[31] M.K.Orloff
J.Chem.Phys. 47 (1967), 235-241

[32] M.Mestechkin, L.Gutyrya, V.Poltavets
Opt. Spectry (USSR) (English Transl.) 28 (1970), 244-247

[33] M.Bénard, A.Julg,
J.Chim.Phys. 67 (1970/71), 1297-1311

[34] N.O.Lipari, C.B.Duke
J.Chem.Phys. 63 (1975), 1768-1774

[35] H.Labhart
Helv.Chim.Acta 47 (1964), 2279-2288

[36] D.J.Dyson, M.A.Slifkin
J.Sci.Instr. 40 (1963), 599-600

[37] I.A.Zhmyreva, V.P.Kolobkov, S.V.Volkov
Opt. I Spektroskopiya 20 (1966), 303-307

[38] W.J.Heinzelmann: Singulett-Triplett-Uebergangswahrscheinlichkeiten gelöster organischer Moleküle
(Diss. Univ. Zürich, 1969), 85 S.

[39] W.Heinzelmann, H.Labhart
Chem.Phys. Lett. 4 (1969), 20-24

[40] H.E.Hunziker
J.Chem.Phys. 56 (1972), 400-403

[41] U.B.Ranalder: Entwicklung eines computergesteuerten UV/VIS/NIR Spektrometers zur Messung spektraler und kinetischer Daten etc.
(Diss. ETH Nr.5359, Zürich, 1974), 144 S.

[42] U.B.Ranalder, H.Känzig, U.P.Wild
J.Photochem. 4 (1975), 97-107

[43] R.M.Hexter
J.Opt.Soc.Am. 53 (1963), 703-709

[44] H.S.Johnston, G.E.McGraw, T.T.Paukert, L.W.Richards, J.van den Bogaerde
Proc.Nat.Acad.Sci. U.S. 57 (1967), 1146-1153

[45] Philips Data Handbook. Electron Tubes, part 6
(Eindhoven, 1974)

[46] Philips Data Sheet 61 SV Photoconductive Cell
(Eindhoven, 1958), 7 S.

[47] Hamamatsu Infrared Detectors. Data Sheets
(Middlesex, 1976), 34

[48] J,D.Winefordner, W.J.McCarthy, P.A. St.John
J.Chem.Education 44 (1967), 80-83

[49] J.N.Humphrey
Appl.Opt. 4 (1965), 665-675

[50] G.Czerlinski, A.Weiss
Appl.Opt. 4 (1965), 59-67

[51] H.Beneking: Praxis des elektronischen Rauschens
(Mannheim, 1971), 20-80

[52] D.A.Whyte
Rev.Sci.Instr. 47 (1976), 379-382

[53] E.Wäckerlin: Excimerenbildung und Triplett-Quantenausbeute von Pyren (Diplomarbeit Univ. Zürich, 1973), 71 S.

[54] G.Nouchi
J.Chim.Phys. 66 (1968/69), 554-565

[55] N.Geacintov, G.Oster, T.Cassen
J.Opt.Soc.Am. 58 (1968), 1217-1229

[56] J.B.Birks, J.H.Appleyard, R.Pope
Photochem.Photobiol. 2 (1963), 493-495

[57] F.Dupuy, M.Martinaud, G.Nouchi, J.M.Turlet
J.Chim.Phys. 69 (1971/72), 614-618; 619-622

[58] J.B.Birks
Nature 214 (1967), 1187-1190

[59] M.V.Alfimov, I.G.Batekha, Y.B.Sheck, V.I.Gerko
Spectrochim. Acta 27A (1971), 329-341

[60] A.Kira, S.Kato, M.Koizumi
Bull.Chem.Soc.Japan 39 (1966), 1221-1227

[61] A.Kellmann, L.Lindqvist, "Flash-photolytic Detection of Triplet Acridine Formed by Energy Transfer from Biacetyl". The Triplet State, ed. A.B.Zahlan (Cambridge, 1967), 439-445

[62] V.Zanker, G.Prell
Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 73 (1969), 791-795

[63] R.Bensasson, E.J.Land
Trans.Faraday Soc. 67 (1971), 1904-1915

[64] V.Zanker
Z.Physik.Chem. (Frankfurt), N.F. 8 (1956), 20-31

[65] D.M.Hanson, G.W.Robinson
J.Chem.Phys. 43 (1965), 4174-4175

[66] R.Astier, Y.H.Meyer, "Extinction Coefficients of Triplet-Triplet Transistions between 3000 and 8800 Å in Anthracene". The Triplet State, ed. A.B. Zahlan (Cambridge, 1967), 447-453

[67] T.G.Pavlopoulos
Chem.Phys.Lett. 27 (1974), 245-248

[68] M.W.Windsor, W.R.Dawson, R.S.Moore, G.Weber
Research on Triplet States and Photochromism for Flash Blindness Protection. Annual Report USAF, Air Force Contract AF - 41 609-2425 (1965)

[69] S.P.McGlynn, T.Azumi, M.Kasha
J.Chem.Phys. 40 (1964), 507-515

[70] S.G.Hadley, R.A.Keller
J.Phys.Chem. 73 (1969), 4351-4355

[71] R.G.Parr: The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. A Lecture-note and Reprint Volume. (New York, 1963), 510 S.

[72] G.H.Wagnière: Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory and to Semiempirical Methods. (Berlin, 1976), 109 S.

[73] J.E.Bloor, B.R.Gilson, N.Brearley
Theoret.Chim.Acta 8(1967), 35-53

[74] R.L.de Groot, G.J.Hoytink
J.Chem.Phys. 46 (1967), 4523-4524

[75] R.S.Mulliken
J.Chem.Phys. 2, (1934), 782-793

[76] H.O.Pritchard, H.A.Skinner
Chem.Revs. 55 (1955), 745-786

[77] J.Hinze, H.Jaffé
J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962), 540-546

[78] H.Labhart: Einführung in die physikalische Chemie. Teil IV, Molekülbau. (Berlin , 1975), 73-74

[79] C.Zener
Phys.Rev. 36 (1930), 51-56

[80] R.Pariser
J.Chem.Phys. 21 (1953), 568-569

[81] R.G.Parr
J.Chem.Phys. 20 (1952), 1499

[82] R.Pariser, R.G.Parr
J.Chem.Phys. 21 (1953), 767-776

[83] N.Mataga, K.Nishimoto
Z.Physik.Chem. (Frankfurt), N.F. 13 (1957), 140-157

[84] G.Bessis, O.Chalvet
Compt.Rend. 251 (1960), 2712-2714

[85] R.Zahradnik: Elektronenspektren konjugierter Verbindungen im ultravioletten und sichtbaren Bereich
Fortschritte der chemischen Forschung, eds. A.Davison u.a., Vol. 10 (Berlin, 1968), 1-58

[86] D.Schmidt: Relative Orientierung der elektronischen Uebergangsmomente in einigen nichtbenzoiden π-Elektronensystemen
Diss. (ETH Nr. 4517, Zürich, 1970), 72 S.

[87] G.Leroy
Bull.Soc.Chim.Belges 73 (1964), 166-180

[88] P.Chiorboli, A.Rastelli, F.Momicchioli
Theoret.Chim.Acta 5 (1966), 1-10

[89] H.Labhart, G.H.Wagnière
Helv.Chim.Acta 46 (1963), 1314-1326

[90] U.P.Wild, private Mitteilung

[91] C.Leibovici: Etude théoretique des spectres électroniques de composés à structure paraquinonique par la méthode de Pariser-Parr-Pople.
Diss. (Bordeaux, 1967), 201 S.

[92] K.Nishimoto, L.S.Forster
Theoret.Chim.Acta 3 (1965), 407-417

[93] K.Nishimoto, L.S.Forster
Theoret.Chim.Acta 4 (1966), 155-165

[94] J.Pančíř, R.Zahradník
Theoret.Chim.Acta 14 (1969), 426-428

[95] IUPAP Report on Notations for the Spectra of Polyatomic Molecules
J.Chem.Phys. 23 (1955), 1997-2011

[96] G.S.Pawley, E.A.Yeats
Acta Cryst. B25 (1969), 2009-2013

[97] R.L.Harlow, R.A.Loghry, H.J.Williams, S.H.Simonsen
Acta Cryst. B31 (1975), 1344-1350

[98] R.B.Campbell, J.M.Robertson, J.Trotter
Acta Cryst. 15 (1962), 289-290

[99] A.C.Hazell, F.K.Larsen, M.S.Lehmann
Acta Cryst. B28 (1972), 2977-2984

[100] B.R.Henry, M.Kasha "Radiationless Molecular Electronic Transitions"
Annual Review of Physical Chemistry, ed. H.Eyring,Vol.19 (Palo Alto, 1968), 161-192

[101] B.R.Henry, W.Siebrand "Radiationless Transitions"
Organic Molecular Photophysics, ed. J.B.Birks, Vol. 1 (London, 1973), 153-237

[102] F.K.Fong, ed.: Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases.
Topics in Applied Physics, Vol. 15 (Berlin, 1976), 360 S.

[103] G.W.Robinson
J.Mol.Spectry 6 (1961), 58-83

[104] G.W.Robinson, R.P.Frosch
J.Chem.Phys. 37 (1962), 1962-1973

[105] G.W.Robinson, R.P.Frosch
J.Chem.Phys. 38 (1963), 1187-1203

[106] U.Fano
Phys.Rev. 124 (1961), 1866-1878

[107] B.Sharf
J.Chem.Phys. 55 (1971), 320-324

[108] N.Shimakura, Y.Fujimura, T.Nakajima
Chem.Phys.Lett. 40 (1976), 222-225

[109] C.Jung, K.H.Heckner
Chem.Phys. 21 (1977), 227-233

LEBENSLAUF

Am 20. Dezember 1947 wurde ich, Erich Oskar Wäckerlin, in Frauenfeld (TG) geboren. Ich bin Bürger der Stadt Zürich.

Von 1954 bis 1960 besuchte ich die Primarschulen in Wollerau (SZ) und Zürich. Dann trat ich in das kantonale Realgymnasium Zürichberg ein, wo ich im Herbst 1966 die Maturitätsprüfung Typ B ablegte. Im gleichen Jahr immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich. Nach dem Grundstudium erwarb ich im Mai 1973 das Diplom mit dem Hauptfach Physikalische Chemie.

Seither bin ich als Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität angestellt.

Meine Dissertation entstand unter der Leitung von Prof. Dr. H. Labhart. Nach dessen Tod am 2. Februar 1977 hat sich Prof. H. Fischer bereiterklärt, die Begutachtung der Arbeit vorzunehmen.

Während des Studiums besuchte ich bei folgenden Dozenten Vorlesungen, Uebungen und Praktika:

Physikalische Chemie:	H.Fischer, H.Labhart, G.Wagnière, T.K.Ha, W.Heinzelmann, D.J.Cowley.
Organische Chemie:	K.Bernauer, A.Dreiding, C.H.Eugster, H.J.Hansen, H.J.Hediger, M.Hesse, W.von Philipsborn, H.Schmid.
Anorganische Chemie:	W.Ludwig, H.R.Oswald, T.Stalder, H.Werner, A.Wyttenbach, M.Taube.
Physik:	E.Brun, W.Heitler, V.Meyer, F.Waldner, W.E.Stephens, M.Waldmeier.
Mathematik, EDV:	K.Bauknecht, H.Gross, P.J.Huber, B.L.van der Waerden, N.Wirth.
Zoologie:	H.Burla, P.S.Chen, E.Hadorn, G.Wagner.
Betriebswirtschaft:	V.Bachmann, R.Borkowsky, H.R.Gygax, E.Kilgus, E.Rühli.

Geschichte:	K.S.Bader, P.Frei, H.U.Geiger, F.G.Maier, H.C.Peyer, E.Rey, R.Schnyder, D.Schwarz, H.R.Sennhauser.
Didaktik:	F.Gimmi, A.Habich, H.J.Hediger, H.Keller, O.Woodtli.
Uebrige Fächer:	H.Bloesch, E.Brock, B.Reinert, A.Rich, W.Schmid, E.Spalinger.